

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 118, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- М. Л. Артюхов. Об одном методе счета целых точек в n -мерных многогранниках 215
- Н. Я. Виленкин. Матричные элементы неприводимых унитарных представлений группы движений пространства Лобачевского и обобщенные преобразования Фока — Мелера. 219
- И. И. Еремин. Группы с конечными классами сопряженных абелевых подгрупп 223
- Г. В. Жидков. Граничные свойства дифференцируемых и гармонических функций в областях с угловыми точками 225
- В. И. Зубов. О принципе сведения 228
- Н. М. Коробов. Об оценке рациональных тригонометрических сумм 231
- С. Г. Крейн и П. Е. Соболевский. Дифференциальное уравнение с абстрактным эллиптическим оператором в гильбертовом пространстве 233
- Я. Л. Крейнин. Об одном свойстве множеств, эффективно отличных от всех Φ -множеств. 237
- Г. К. Лебедь. Некоторые вопросы приближения функций одной переменной алгебраическими многочленами 239
- Л. Н. Слободетский. Пространства S . Л. Соболева дробного порядка и их приложение к краевым задачам для дифференциальных уравнений в частных производных. 243
- Сунь Юн-шен. О наилучшем приближении классов функций, представимых в форме свертки. 247
- Г. С. Хованский. Формы зависимостей, обладающих дополнительными возможностями для преобразования номограммы с ориентированным транспарантом. 251

ГИДРАВЛИКА

- Е. М. Минский. Статистическое обоснование уравнений фильтрационного движения. 255

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- М. В. Масленников. Об общей задаче теории замедления нейтронов 259

ФИЗИКА

- В. И. Векслер. О новом механизме генерации релятивистских электронов в космическом пространстве 263

В. Н. Верцнер и Л. Н. Малахов. Применение теневой электронномикроскопической методики к изучению распределения потенциала в $p-n$ -переходах	266
Н. А. Потапов. К теории анизотропии ферромагнитных монокристаллов	269
В. М. Фридкин. Фотоэлектреты и образование скрытого электрофотографического изображения	273
Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов и В. Н. Рожанский. О природе неравномерности пластической деформации металлических монокристаллов	277

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. Б. Боровский, К. П. Гуров и Ю. Г. Миллер. Влияние хрома, молибдена и вольфрама на самодиффузию железа в разбавленных α -твердых растворах	280
Ю. А. Скаков, И. Н. Черникова и А. В. Шаршаткина. О структуре и составе карбида низкоотпущенной стали	284
А. М. Тютиков и А. И. Ефремов. Вторично-электронные умножители для регистрации длинноволнового рентгеновского излучения	286

ХИМИЯ

Н. И. Башилова. Исследование бихромата таллия и его применение в количественном анализе	289
А. Н. Башкиров и В. В. Камзолкин. Синтез этанола из двуокиси углерода и водорода	293
А. Н. Несмеянов и М. И. Рыбинская. Прямой синтез 4-замещенных солей 1-азадегидрохинолинизина	297
М. И. Рожкова, И. В. Гостунская и Б. А. Казанский. Восстановление моноолефиновых углеводородов натрием в жидком аммиаке в присутствии третично-бутилового спирта	299
А. П. Терентьев и М. Н. Преображенская. Новый метод синтеза индолов, замещенных в бензольном ядре	302
А. В. Топчиев, И. Ф. Баев и Л. А. Морозов. Синтез моно- и дигидроперекиси n -диизопропилбензола	306
А. И. Черкесов. Специфическая высокочувствительная флуоресцентная реакция на алюминий	309

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова. О свободной энергии, теплоте и энтропии адсорбционного вытеснения спиртов водой с поверхности окисного катализатора	312
Я. М. Варшавский, Г. Я. Васильев, В. Л. Карпов, Ю. С. Лазуркин и И. Я. Петров. Об изотопном обмене между газообразным водородом и твердыми полимерами при действии ядерных излучений	315
Н. Н. Грязев. Адсорбция из трехкомпонентных растворов	317
Л. М. Литвиненко и Д. М. Александрова. Влияние кислотных добавок на кинетику реакции ацилирования ароматического амина в инертном растворителе	321
И. Г. Стоянова. Электронномикроскопическое исследование объектов в газовой среде	325

ГЕОХИМИЯ

Х. И. Амирханов, С. Б. Брандт, Е. Н. Бартницкий, В. С. Гурвич и С. А. Гасанов. К вопросу о сохранности радиогенного аргона в глауконитах	328
--	-----

БИОХИМИЯ

С. Д. Балаховский и И. В. Кузнецова. Каротиноидные полиены и окислительные процессы в организме. Ретинол-недостаточность и окисление серы в организме	331
Т. Н. Евреинова, Л. П. Ермолаева и А. М. Герасимова. Пуриновые и пиримидиновые основания термофильного варианта <i>Bacillus mycoides</i>	334
З. И. Зайцева и К. Л. Поволоцкая. Рибофлавин, освобождаемый из растительных белков, выделенных 0,2% NaOH	338
Б. С. Касавина и М. В. Уманская. Сравнительное исследование белков саркоплазмы скелетных, сердечных и гладких мышц человека и некоторых животных	340
И. Ф. Сейц. Аэробный гликолиз и злокачественный рост	344

К. П. Азаров и С. Б. Гречанова. Влияние окиси железа на вязкость борных и безборных эмалей.	348
И. И. Китайгородский и В. А. Блинов. Термостойкие стекла «пирексил»	351

ГЕОЛОГИЯ

Д. Е. Гершанович. Фации современных осадков северо-западной части Охотского моря.	355
С. М. Дорошко. К стратиграфии среднепалеозойских отложений района озер Матарак и Шунет (Северо-Минусинская впадина)	359
К. А. Клитин. Об особенностях развития некоторых герцинских структур Тувы	361
А. Ф. Коржинский. О влиянии состава боковых пород на приуроченность оруденения на Джидинском месторождении.	365
В. П. Костюк и Г. Г. Сасин. Новые данные о возрасте гранатовых липарито-дацитов советского Закарпатья.	369
А. П. Лисицын. О типах морских отложений, связанных с деятельностью льдов	373
Е. К. Мархинин. К истории развития вулканизма на Курильских островах	377
С. В. Семихатова, Л. М. Елина и И. И. Далматская. Отложения башкирского яруса в Мелекесе.	381
Ф. А. Щербаков. Некоторые условия концентрации тяжелых минералов в прибрежных морских наносах.	384
В. И. Яркин. Аналоги каневского яруса Украины в районах Общего Сырта	387

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Б. Н. Макаров. Изменение дыхания почвы и содержания углекислоты в приземном слое воздуха в течение суток	389
--	-----

ЦИТОЛОГИЯ

В. Г. Конарев. Рибонуклеиновая кислота и изоэлектрическая точка цитоплазмы	393
--	-----

ГИСТОЛОГИЯ

А. И. Жудина. Экспериментально-гистологическое исследование вагинального эпителия человека.	396
Б. Б. Фукс. Гистохимия сукциноксидазной системы нормального и регенерирующего нерва.	400

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Г. А. Соколова и Ю. И. Сорокин. Определение интенсивности бактериального восстановления сульфатов в грунтах Горьковского водохранилища с применением S^{35}	404
---	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

В. А. Смирнова. О формировании палочковидной частицы вируса табачной мозаики.	407
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. А. Яблонский. Раневые реакции и состояние покоя клубней картофеля	411
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Ю. М. Оленов. О роли отбора и прямого приспособления в повышении резистентности к действию инсектицидов.	414
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

M. L. Artiukhov. A method for counting integral points in n -dimensional polyhedrons.	215
N. J. Vilenkin. The matrix elements of irreducible unitary representations of a group of Lobachevsky space motions and the generalized Fock — Mehler transformations.	219
I. I. Eremin. Groups with finite classes of conjugate Abel subgroups	223
G. V. Zhidkov. Boundary properties of differentiable and harmonic functions in regions containing salient points	225
V. I. Zubov. On the reduction principle	228
N. M. Korobov. Estimation of rational trigonometrical sums	231
S. G. Krein and P. E. Sobolevsky. Differential equation with abstract elliptical operator in Hilbert space	233
J. L. Kreinin. About a property of sets effectively different from all Φ -sets	237
	244

	<i>Pages</i>
G. K. Lebed. Certain problems involved in the approximation of functions of one variable by algebraic polynomials.	239
L. N. Slobodetsky. S. L. Sobolev's spaces of fractional order and their application to boundary problems for partial differential equations	243
Sun Yun-shen. On the closest approximation of classes of functions representable in the convolute form.	247
G. S. Chovansky. Form relations having added possibilities for transformation of charts with oriented transparent sheet	251
 <i>HYDRAULICS</i>	
E. M. Minsky. The statistical foundation of the equations of the flow through porous media	255
 <i>MATHEMATICAL PHYSICS</i>	
M. V. Maslennikov. On the general problem in the theory of slowing down neutrons	259
 <i>PHYSICS</i>	
V. I. Vexler. New mechanism of relativistic electron production in the cosmic space	263
V. N. Vertsner and L. N. Malakhov. The use of electron microscope shadow method for studying the potential distribution in <i>n-p</i> -transitions	266
N. A. Potapkov. On the anisotropy of ferromagnetic single crystals	269
V. M. Fridkin. Photoelectrets and the formation of a latent electro-photographic image.	273
E. D. Shchukin, J. V. Goriunov, N. V. Pertsov and V. N. Rozanski. The nature of unhomogeneous plastic flow of metal single crystals	277
 <i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
I. B. Borovsky, K. P. Gurov and Yu. G. Miller. The influence of chromium, molybdenum and tungsten on the selfdiffusion of iron in α -solid diluted solutions	280
Yu. A. Skakov, I. N. Chernikova and A. V. Sharshatkina. The structure and composition of carbide in low tempered steel	284
A. M. Tiutikov and A. I. Efremov. Secondary electron multipliers recording long-wave X-ray radiation.	286
 <i>CHEMISTRY</i>	
N. I. Bashilova. Thallium bichromate investigation and use in quantitative analysis.	289
A. N. Bashkirov and V. V. Kamzolkin. The production of ethanol from carbon dioxide and hydrogen.	293
A. N. Nesmeianov and M. I. Rybinskaia. Direct synthesis of 4-substituted salts of 1-azadehydroquinolysinium.	297
M. I. Rozhkova, I. V. Gostunskaya and B. A. Kasansky. Reduction of mono-olefines by sodium in liquid ammonia in the presence of tertiary butyl alcohol	299
A. P. Terentiev and M. N. Preobrazhenskaya. A new method for the synthesis of indoles substituted in the benzene ring	302
A. V. Topchiev, I. F. Baev and L. A. Morozov. The synthesis of mono- and dihydroperoxides of <i>p</i> -diisopropylbenzene.	306
A. I. Cherkesov. A specific and highly sensitive fluorescence reaction for aluminium.	309
 <i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
A. A. Balandin, O. K. Bogdanova and A. P. Shcheglova. On the free energy, heat and entropy of adsorption displacement of alcohols by water from the surface of an oxide catalyst.	312
J. M. Varshavsky, G. J. Vasiliev, V. L. Karpov, Yu. S. Lazurkin and I. J. Petrov. Isotopic exchange between gaseous hydrogen and solid polymers under the action of nuclear radiation	315
N. N. Griazev. Adsorption from three-component solutions	317
L. M. Litvinenko and D. M. Alexandrova. The influence of acid admixtures on the kinetics of the acylation of an aromatic amine in an inert solvent	321
I. G. Stoianova. On the electron microscope study of objects in a gas medium	325
 <i>GEOCHEMISTRY</i>	
Kh. I. Amirkhanov, S. B. Brandt, E. N. Bartnitsky, V. S. Gurvich and S. A. Gasanov. On the preservation of radiogenic argon in glauconites	328
 <i>BIOCHEMISTRY</i>	
S. D. Balakhovskiy and I. V. Kuznetsova. Carotinoid polyenes and oxidation pro-	

cesses in the organism. Retinol-deficiency and sulfur oxidation in the organism.	331
T. N. Evreinova, L. P. Ermolaeva and A. M. Gerasimova. Purine and pyrimidine bases of a thermophilic variety of <i>Bacillus mycoides</i>	334
Z. I. Zaitseva and K. L. Povolotskaia. Riboflavin, released from vegetable proteins isolated by 0.2% NaOH	338
B. S. Kasavina and M. B. Umanskaia. A comparative investigation of proteins of the sarcoplasm of skeletal, cardiac and smooth muscles of humans and certain animals.	340
I. F. Seits. Aerobic glycolysis and malignant growth	344

CHEMICAL TECHNOLOGY

K. P. Azarov and S. B. Grechanova. The effect of ferric oxide on the viscosity of enamels containing, or devoid of, boron	348
I. I. Kitaigorodsky and V. A. Blinov. «Pyrexyl», heat resistant glass	351

GEOLOGY

D. E. Gershanovich. Facies of modern sediments in the north-western part of the Okhotsk Sea.	355
S. M. Doroshko. On the stratigraphy of the Middle Paleozoic deposits of the region of lakes Matarak and Shunet (North-Minussinsk depression)	359
K. A. Klitin. On some peculiar traits in the development of certain Hercynian structures of the Tuva	361
A. F. Korzhinsky. On the influence of the constitution of side-rocks upon the time of ore-formation at the Djidjin deposit	365
V. P. Kostjuk and G. G. Sasin. New data on the age of garnet liparite-dacites of the Soviet Trans-Carpathians.	369
A. P. Lisitsyn. On the types of marine deposits connected with ice activity	373
E. K. Marchinin. A contribution to the history of volcanism development at the Kuril Islands.	377
S. V. Semikhatova, L. M. Elina and I. I. Dalmatskaia. Deposits of the Bashkirian stage near town Melekess.	381
F. A. Shcherbakov. Certain conditions of concentration of heavy minerals in littoral marine alluvia.	384
V. I. Yarkin. Analogues of the Kanev stage of the Ukrain observed in the Obshchy Syrt regions	387

SOIL SCIENCE

B. N. Makarov. Diurnal variation of soil respiration and carbonic acid gas content in the soil-adjoining air layer	389
--	-----

CYTOLOGY

V. G. Konarev. Ribonucleic acid and the isoelectric point of the cytoplasm	393
--	-----

HISTOLOGY

A. I. Zhudina. Experimental histological investigation of vaginal epithelium in humans.	396
B. B. Fuks. The histochemistry of the succinoxidase system of a normal and a regenerating nerve.	400

HYDROBIOLOGY

G. A. Sokolova and Yu. I. Sorokin. The intensity of bacterial reduction of sulphates in the soils of the Gorky water reservoir, as determined with the aid of S^{35}	404
--	-----

MICROBIOLOGY

V. A. Smirnova. On the formation of rodlike particles of the tobacco mosaic virus	407
---	-----

PLANT PHYSIOLOGY

E. A. Yablonski. Wound reactions and rest period in potato tubers	411
---	-----

PHYSIOLOGY

Yu. M. Olenov. The rôle of selection and direct adaptation in the increase of resistance to the action of insecticides.	414
	213

Т-00276. Подписано к печати 12 II-1958 г. Тираж 5400. Заказ 2336.
Формат бумаги $70 \times 108^{1/16}$. Бум. л. $6^{1/2}$. Печ. л. $17,81 + 5$ вкл. Уч.-изд. л. 17,6.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

М. Л. АРТЮХОВ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ СЧЕТА ЦЕЛЫХ ТОЧЕК В n -МЕРНЫХ МНОГОГРАННИКАХ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 1 VII 1957)

Будем предполагать, что в n -мерном евклидовом пространстве задана прямоугольная декартова система координат, определяющая n -мерную кубическую целоточечную решетку. Соотнесем каждой точке решетки число единицу, назвав его полным весом целой точки. Каждую из $2n$ полупрямых, выходящих из целой точки параллельно той или иной из координатных осей, назовем лучом (или одномерным распространением) этой точки и соотнесем ему $1/2n$ полного веса самой точки. Каждый из $2(n-1)$ попарно противоположных двумерных квадрантов, выходящих из луча параллельно той или иной из координатных двумерных плоскостей, назовем двумерным распространением луча и соотнесем ему $1/2(n-1)$ веса, отвечающего лучу, т. е. $1/4n(n-1)$ полного веса самой точки. Каждый из $2(n-2)$ трехмерных октантов, выходящих из двумерного распространения параллельно той или иной из трехмерных координатных плоскостей, назовем трехмерным распространением двумерного распространения, соотнося ему $1/8n(n-1)(n-2)$ полного веса исходной целой точки, и т. д., так что k -мерному распространению $(k-1)$ -мерного распространения будет отвечать $1/2^k n(n-1)\dots(n-k+1)$ полного веса данной целой точки. Заметим, что у всякого $(n-2)$ -мерного распространения будут иметься четыре $(n-1)$ -мерных распространения, а у $(n-1)$ -мерного распространения два (противоположных) n -мерных распространения, и на долю каждого из последних соотнесется $1/2^n n!$ полного веса исходной целой точки.

Имея в рассматриваемом пространстве некоторый n -мерный многогранник, условимся называть каркасом многогранника совокупность точек решетки, находящихся как строго внутри многогранника (который, чтобы не усложнять понятия «внутри», будем считать несамопересекающимся), так и на его периферии, т. е. в его различномерных гранях, включая одномерные (ребра) и нульмерные (вершины). Каждой внутренней точке каркаса соотнесем ее полный вес — единицу, а полный вес каждой его периферийной точки расчленим на «внутренний» по отношению к данному многограннику вес и «внешний», и всякой такой точке как точке каркаса будем соотносить ее внутренний вес. Это будет делаться следующим образом.

Если целая точка находится в «настоящей» (по терминологии А. Д. Александрова) вершине P многогранника, т. е. в точке схождения $(n-1)$ -мерных граней в количестве не меньшем, чем n , то:

1) Надо выяснить, сколько лучей выходит из P строго внутрь многогранника и соотнести каждому из них дробь $1/2n$, т. е. долю внутреннего веса точки P , отвечающую такому лучу.

2) Надо выяснить, сколько лучей выходит из P строго внутрь $(n-1)$ -мерных граней многогранника, сходящихся в P . Каждому из них надо будет соотнести дробь $1/4n$, руководствуясь следующими соображениями.

Строго внутри многогранника из такого луча будет исходить какое-то число k (где обязательно $1 \leq k \leq n-1$) двумерных распространений луча, а в самой грани останется $2(n-k-1)$ двумерных распространений (остальные k распространений будут по отношению к многограннику строго внешними). Трехмерные распространения двумерных распространений, находящихся в самой грани, рассматриваемые вместе со всеми своими последующими распространениями, поровну поделаются между внутренностью и внешностью многогранника (половина из них будет выходить строго внутрь, а половина — строго наружу многогранника), так что, если сложить дроби, отвечающие строгим внутривхождением в многогранник различных последовательных распространений, начиная с двумерных и кончая n -мерными, то получится в конечном счете $\frac{k}{4n(n-1)} + \frac{1}{2} \frac{2(n-k-1)}{4n(n-1)} = \frac{1}{4n}$, и это будет доля внутреннего веса точки P , отвечающая каждому такому лучу.

3) При $n-2 \geq m \geq 1$ лучам, выходящим из P строго внутрь m -мерных граней, уже нельзя соотнести подобной постоянной для данного m дроби (если не считать таких многогранников частного вида, как прямоугольные параллелепипеды с ребрами, параллельными координатным осям). Поэтому здесь подсчет доли внутреннего веса точки P надо вести отдельно для каждой m -мерной грани, в которую строго выходят некоторые лучи точки P . При этом надо руководствоваться следующими свойствами распространений. Во-первых, строгое внутривхождение луча и порожденных им последующих распространений в m -мерную грань исключает возможность их строгого внутривхождения в грани выше m -го измерения и вхождения вообще в грани ниже m -го измерения, а также в другие m -мерные грани. Во-вторых, если то или иное распространение выходит (из порождающего его распространения) строго внутрь некоторой грани, то оно путем разветвлений по порождаемым им самим последующим распространениям доходит (если не непосредственно, то через грани высших измерений, сходящиеся в данной грани) до таких распространений, которые обязательно выходят либо строго внутрь, либо строго наружу самого многогранника. Иначе говоря, не может быть такого распространения, которое, строго войдя в некоторую грань, не вышло бы из нее полностью через свои последующие распространения: частью — строго внутрь, а остальной частью — строго наружу многогранника. Значит, подсчитывая долю внутреннего веса целой вершины, отвечающую отдельному ее лучу, вошедшему строго внутрь некоторой грани, надо проследить за всеми выходами луча через его последовательные распространения строго внутрь многогранника и каждому такому выходу соотнести дробь, отвечающую измерению выходящего распространения (выходу k -мерного распространения соотносится $1/2^k n(n-1) \dots (n-k+1)$, после чего эти дроби сложить.

4) Найденные по указанным в пп. 1), 2) и 3) правилам доли внутреннего веса точки P , отвечающие всем ее лучам, надо просуммировать. Полученное в результате число и будет называться внутренним весом целой точки P как точки, принадлежащей каркасу многогранника.

Таким же образом можно вычислять и внешний вес точки P , найдя все распространения различных измерений, порожденные этой точкой и выходящие строго наружу многогранника. Нетрудно усмотреть, что сумма внутреннего и внешнего веса всякой целой вершины будет равна полному ее весу, т. е. единице.

Что касается периферийных точек каркаса, не находящихся в настоящих вершинах многогранника, то их всегда можно рассматривать как ненастоящие его вершины и подсчитывать их внутренний вес по существу совершенно так же, как и для настоящих. Отметим, что при этом для целой точки, строго принадлежащей $(n-1)$ -мерной грани многогранника, внутренний ее вес (так же, как и внешний) будет всегда равен $1/2$. Для целых точек, принадлежащих граням ниже чем $(n-1)$ -го измерения, таких постоянных значений внутреннего веса точки, которые зависели бы только от измере-

ния грани, указать нельзя, так как эти значения зависят еще от расположения грани.

Сумму внутренних весов всех (как внутренних, так и периферийных) точек каркаса многогранника мы будем называть *весом многогранника*. Нетрудно заключить, что определенное таким образом понятие веса многогранника является величиной аддитивной в том смысле, что, если «алгебраически суммировать» два многогранника (т. е. либо два многогранника, не имеющие общих внутренних точек, объединять в один, либо от одного многогранника отсоединять другой, не имеющий внешних по отношению к первому точек), то новый многогранник будет иметь вес, равный соответствующей алгебраической сумме весов данных двух.

Назовем *центрирующей точкой* для n -мерной решетки всякую точку пространства, координаты которой только целые числа и половины нечетных целых чисел. Каждая такая точка будет центром симметрии для всей решетки. Центрирующих точек имеется $n+1$ категорий для каждого способа нумерации координатных осей, начиная с точек, у которых все координаты целые, и кончая точками, у которых все координаты суть половины нечетных чисел. Будем называть n -мерный многогранник *специальным*, если он расположен так, что все его вершины (настоящие) являются центрирующими точками одной и той же категории (т. е. одноименные координаты всех его настоящих вершин либо одновременно целые числа, либо одновременно половины нечетных чисел).

Теорема 1. *Всякий n -мерный специальный параллеледр имеет вес, равный его (n -мерному) объему.*

Пусть объем данного параллеледрa V , а вес Q , и пусть $Q = V + \alpha$. Нам надо доказать, что $\alpha = 0$. Обозначим наименьшее целое число, не меньшее, чем длина максимального диаметра параллеледрa, через d . Построим n -мерный куб с одномерными ребрами, параллельными координатным осям, и вершинами, находящимися в тех центрирующих точках, все координаты которых — половины нечетных чисел. Обозначим длину ребра куба через l . Тогда объем куба будет l^n и, как нетрудно подсчитать, вес его также будет l^n . Куб этот построим так, чтобы данный параллеледр оказался расположенным внутри куба. Произведем заполнение этого куба параллеледрами (получающимися из данного путем параллельных переносов и примыкающими друг к другу по целым $(n-1)$ -мерным граням) так, чтобы всякая внутренняя точка куба оказалась либо внутренней точкой одного и только одного из параллеледров, либо общей периферийной точкой смежных между собой параллеледров, и так, чтобы не было лишних параллеледров, для заполнения не требующихся. Построим еще второй куб, концентрически гомотетичный первому и имеющий ребро длины $l+2d$. Все параллеледры заполнения первого куба окажутся находящимися строго внутри второго. Пусть число параллеледров заполнения равно p . Для объемов получаем неравенства $l^n \leq pV < (l+2d)^n$. Теперь обратим внимание на то существенное обстоятельство, что веса всех параллеледров заполнения куба между собой равны. В самом деле, параллельный перенос любого многогранника, при котором какая-нибудь его вершина переносится из центрирующей точки в центрирующую точку той же категории, не может изменить каркаса многогранника, а следовательно, не изменит и его веса. В данном случае так и будет, потому что параллеледр задан специальным. Поэтому, в силу аддитивности веса, и для весов получим неравенства $l^n \leq pQ < (l+2d)^n$. Из неравенств для объемов и весов заключаем, что $p|Q-V| < < 2^n d^n l^{n-1}$; но $p \geq l^n/V$, следовательно $l|\alpha| < q$, где q — не зависящая от l постоянная. Значит, $\alpha = 0$ (поскольку длина l может быть взята сколь угодно большой), и теорема доказана. По существу теорема доказана не только для параллеледров как выпуклых многогранников, подчиняющихся известным требованиям заполнения пространства, но и для невыпуклых многогранников, подчиняющихся тем же требованиям (поскольку в доказательстве выпуклость параллеледрa не используется).

Отправляясь от теоремы 1, можно получить ряд других результатов общего и частного характеров. Отмечу некоторые из них.

Теорема 2. Если n -мерный специальный (выпуклый) параллеледр расsects любой $(n-1)$ -мерной плоскостью, проходящей через центр симметрии параллеледрa, на два многогранника, то вес каждого из них будет равен его объему.

Это вытекает из того, что у специального параллеледрa центр симметрии всегда окажется центрирующей точкой (не обязательно той же категории, что и вершины), поэтому он будет являться одновременно и центром симметрии параллеледрa и центром симметрии решетки. Следовательно, целые точки каркасов обоих многогранников приводятся во взаимно-однозначное соответствие (по симметрии) вместе с их внутренними весами, т. е. веса обоих многогранников между собой равны и равны половине веса самого параллеледрa. Но то же относится и к их объемам, так что теорема справедлива.

Называя такие многогранники особыми, из аддитивности веса и объема сразу заключаем, что имеет место следующая теорема.

Теорема 3. Вес всякого n -мерного многогранника, составленного «алгебраическим сложением» из особых n -мерных многогранников, равен его объему.

Простейшими особыми многогранниками являются специальные n -мерные «полупараллелепипеды», т. е. многогранники, получающиеся путем рассечения специального n -мерного параллелепипеда $(n-1)$ -мерной плоскостью, проходящей через какую-нибудь $(n-2)$ -мерную грань параллелепипеда и его центр. Для случая двумерного пространства простейшими особыми многоугольниками являются все специальные треугольники, так что и совершенно произвольный специальный многоугольник оказывается имеющим вес, равный его площади. Отсюда, в частности, вытекает доказанная недавно Эрхартом ⁽¹⁾ теорема о числе целых точек в многоугольниках с целыми вершинами. Эрхарт ограничивается несамопересекающимися многоугольниками, тогда как, распространяя введенное нами здесь понятие веса на самопересекающиеся многоугольники (так же, как это делается для площади), можно применять полученные нами положения и к таким многоугольникам.

Для случая трехмерного пространства простейшими особыми многогранниками являются все специальные трехгранные призмы, так что уже в трехмерном пространстве не всякий специальный многогранник имеет вес, равный его объему. Достаточным условием равенства веса и объема многогранника здесь является возможность получать многогранник «алгебраическим суммированием» специальных трехгранных призм. Вместе с тем можно указать класс (правда, довольно узкий) специальных тетраэдров, у которых вес равен объему; в общем же случае вес специального тетраэдра не равен его объему. Отмечу еще одно обобщение теоремы 1.

Теорема 4. Если у n -мерного параллеледрa одна из настоящих вершин помещается в совершенно произвольной точке n -мерного пространства, а другие имеют координаты, отличающиеся от соответствующих координат этой вершины на целые числа, то вес параллеледрa равен его объему.

Теорема 2 на этот более общий случай уже не распространяется.

Само собой разумеется, что предлагаемый метод счета целых точек может быть превращен в соответственный метод счета количества целочисленных решений некоторых специальных систем линейных неравенств с произвольным числом неизвестных.

Поступило
24 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

E. Ehrhart. C. R., 241 № 11, 686 (1955).

Н. Я. ВИЛЕНКИН

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НЕПРОВОДИМЫХ УНИТАРНЫХ
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУППЫ ДВИЖЕНИЙ ПРОСТРАНСТВА
ЛОБАЧЕВСКОГО И ОБОБЩЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
ФОКА — МЕЛЕРА

(Представлено академиком В. А. Фоком 9 VII 1957)

Интегральные формулы для матричных элементов неприводимых унитарных представлений группы G однородных линейных преобразований, сохраняющих квадратичную форму $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 - x_{n+1}^2$ (группы движений пространства Лобачевского) были указаны нами в работе (1). В случае, когда эти представления реализуются в пространстве функций на сфере, легко вычисляются матричные элементы, удовлетворяющие функциональному уравнению $f(g) = f(g\omega)$, где ω — элемент подгруппы Ω_n вращения подпространства $x_{n+1} = 0$ (присоединенные сферические функции). Эти матричные элементы имеют вид

$$\frac{2^p \Gamma(p+1) \Gamma(-p-i\mu+1/2)}{\Gamma(-p-i\mu-k+1/2)} \sqrt{\frac{\Gamma(2p+k) \Gamma(p+k)}{k! p! \Gamma(2p)}} \operatorname{sh}^{-p} \alpha P_{-1/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha), \quad (1)$$

где $p = (n-2)/2$; μ — параметр, задающий представление; k — параметр, задающий элемент (k — целое число). При $k=0$ мы получаем зональные сферические функции, удовлетворяющие уравнению $f(\omega_1 g \omega_2) = f(g)$. Дифференциальное уравнение для этих функций указал М. Г. Крейн в работе (2). Интегральное представление приводит к соотношению

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_0^\pi C_k^p(\cos \varphi) (\cos \varphi \operatorname{sh} \alpha + \operatorname{ch} \alpha)^{-p-1/2+i\mu} \sin^{2p} \varphi d\varphi = \\ & = \frac{\Gamma(2p+k) \Gamma(-p+1/2+i\mu)}{2^{p-1} k! \Gamma(p) \Gamma(-p-k+1/2+i\mu)} \operatorname{sh}^{-p} \alpha P_{-1/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha), \end{aligned} \quad (2)$$

где $C_k^p(\cos \varphi)$ — многочлены Гегенбауэра.

Обычные рассуждения, связанные с теорией представлений групп (см., например, (3, 4)), приводят к следующей теореме сложения.

Пусть

$$\operatorname{ch} \alpha = \operatorname{ch} \alpha_1 \operatorname{ch} \alpha_2 + \operatorname{sh} \alpha_1 \operatorname{sh} \alpha_2 \cos \varphi.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{sh}^{-p} \alpha P_{-1/2+i\mu}^{-p}(\operatorname{ch} \alpha) &= \frac{2^p \Gamma(p+1)}{p} \sum_{k=0}^{\infty} (p+k) \prod_{r=0}^{k-1} [(p+r+1/2)^2 + \mu^2] \times \\ &\times \operatorname{sh}^{-p} \alpha_1 \operatorname{sh}^{-p} \alpha_2 P_{-1/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha_1) P_{-1/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha_2) C_k^p(\cos \varphi). \end{aligned} \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \text{sh}^{-p} \alpha P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\text{ch } \alpha) C_h^p(\cos \varphi) \sin^{2p} \varphi d\varphi = \\ &= \frac{\pi \Gamma(2p+k)}{2^{p-1} k! \Gamma(p)} \prod_{r=0}^{k-1} [(p+r+1/2)^2 + \mu^2] \text{sh}^{-p} \alpha_1 \text{sh}^{-p} \alpha_2 \times \\ & \times P_{-i/2+i\mu}^{-p-k}(\text{ch } \alpha_1) P_{-i/2+i\mu}^{-p-k}(\text{ch } \alpha_2). \end{aligned} \quad (4)$$

В работах (5, 6) было изучено интегральное преобразование, связанное с функциями $P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\text{ch } \alpha)$. Групповой смысл этого преобразования состоит в разложении произвольной функции $f(g)$, $g \in G$, $n=2$, удовлетворяющей функциональному уравнению $f(g) = f(\omega_1 g \omega_2)$, в интеграл по зональным сферическим функциям. Проводя соответствующие рассмотрения при любом значении n , получаем следующий результат.

Теорема 1. Пусть \mathfrak{H} — пространство функций $f(\text{ch } \alpha)$, для которых сходится интеграл

$$\|f\|^2 = \int_0^\infty |f(\text{ch } \alpha)|^2 \text{sh}^{2p+1} \alpha d\alpha, \quad (5)$$

и \mathfrak{K} — пространство функций $F(\mu)$, для которых сходится интеграл

$$\|F\|^2 = \pi \int_0^\infty \frac{|F(\mu)|^2 d\mu}{\mu \text{sh } \pi \mu \Gamma(p+i\mu+1/2) \Gamma(p-i\mu+1/2)}. \quad (6)$$

Тогда формулы

$$\begin{aligned} F(\mu) &= \frac{\mu \text{sh } \pi \mu}{\pi} \Gamma(p+i\mu+1/2) \Gamma(p-i\mu+1/2) \times \\ & \times \int_0^\infty f(\text{ch } \alpha) P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\text{ch } \alpha) \text{sh}^{p+1} \alpha d\alpha; \end{aligned} \quad (7)$$

$$f(\text{ch } \alpha) = \text{sh}^{-p} \alpha \int_0^\infty F(\mu) P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\text{ch } \alpha) d\mu \quad (8)$$

задают взаимно-обратные отображения пространств \mathfrak{H} и \mathfrak{K} друг на друга. При этом $\|f\|^2 = \|F\|^2$, т. е. указанные отображения изометричны.

Формулы обращения (7) и (8) приводят также к соотношению

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \mu \text{sh } \pi \mu \Gamma(p+i\mu+1/2) \Gamma(p-i\mu+1/2) \times \\ & \times \int_0^\infty P_{-i/2+i\lambda}^{-p}(\text{ch } \alpha) P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\text{ch } \alpha) \text{sh } \alpha d\alpha = \delta(\mu - \lambda). \end{aligned} \quad (9)$$

Обозначим теперь через \mathfrak{A} пространство функций $f(\text{ch } \alpha)$, для которых сходится интеграл

$$\int_0^\infty |f(\text{ch } \alpha)| \text{sh}^{2p+1} \alpha d\alpha. \quad (10)$$

Назовем сверткой двух функций $f_1(\text{ch } \alpha)$ и $f_2(\text{ch } \alpha)$ из \mathfrak{A} функцию

$$f(\text{ch } \alpha) = f_1 * f_2(\text{ch } \alpha) =$$

$$= \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(p+1/2) V \pi} \int_0^\pi \int_0^\pi f_1(\text{ch } \beta) f_2(\text{ch } \alpha \text{ch } \beta + \text{sh } \alpha \text{sh } \beta \cos \varphi) \sin^{2p} \varphi \text{sh}^{2p+1} \beta d\varphi d\beta. \quad (11)$$

Тогда функция $f_1 * f_2(\text{ch } \alpha)$ также принадлежит \mathfrak{A} .

Обобщенным преобразованием Фока — Мелера функции $f(\operatorname{ch} \alpha)$ является функция

$$F(\mu) = \frac{2^p \Gamma(p+1) \pi F_1(\mu) F_2(\mu)}{\mu \operatorname{sh} \pi \mu \Gamma(p+i\mu+1/2) \Gamma(p-i\mu+1/2)}, \quad (12)$$

где $F_k(\mu)$ — обобщенное преобразование Фока — Мелера функции $f_k(\operatorname{ch} \alpha)$, $k=1, 2$.

Если в формуле (4) принять за переменное интегрирования α и воспользоваться формулой (8), то получим, что интеграл

$$\int_0^\infty \mu \operatorname{sh} \pi \mu \Gamma(p+k+1/2+i\mu) \Gamma(p+k+1/2-i\mu) \times \\ \times P_{-i/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha_1) P_{-i/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha_2) P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\operatorname{ch} \alpha) d\mu \quad (13)$$

равен

$$\frac{2^{p-1} k! \Gamma(p)}{\Gamma(2p+k)} C_k^p \left(\frac{\operatorname{ch} \alpha - \operatorname{ch} \alpha_1 \operatorname{ch} \alpha_2}{\operatorname{sh} \alpha_1 \operatorname{sh} \alpha_2} \right) \frac{[\operatorname{ch} \alpha - \operatorname{ch}(\alpha_1 - \alpha_2)]^{p-1/2} [\operatorname{ch}(\alpha_1 + \alpha_2) - \operatorname{ch} \alpha]^{p-1/2}}{\operatorname{sh}^p \alpha_1 \operatorname{sh}^p \alpha_2 \operatorname{sh}^p \alpha}, \quad (14)$$

если $|\alpha_1 - \alpha_2| \leq \alpha \leq \alpha_1 + \alpha_2$, и равен нулю, если это условие не выполнено.

Отметим еще соотношение

$$(\cos \varphi \operatorname{sh} \alpha + \operatorname{ch} \alpha)^{-p-1/2+i\mu} = \\ = \sum_{k=0}^\infty 2^p (p+k) \Gamma(p) \frac{\Gamma(-p+1/2+i\mu)}{\Gamma(-p-k+1/2+i\mu)} \operatorname{sh}^{-p} \alpha P_{-i/2+i\mu}^{-p-k}(\operatorname{ch} \alpha) C_k^p(\cos \varphi), \quad (15)$$

вытекающее из формулы (2).

Из матричных элементов (1) путем предельного перехода могут быть получены матричные элементы группы движений евклидова пространства, которые выражаются через бесселевы функции. Поэтому из каждой формулы, введенной в этой работе, может быть получена соответствующая формула для бесселевых функций. Мы хотим отметить одну формулу, связанную с бесселевыми функциями, аналогичную формуле (13). Интеграл

$$\int_0^\infty J_{\nu+m}(ta) J_m(tb) J_\nu(tc) t dt, \quad \nu \geq m-1, \quad (16)$$

где m — целое число; a, b, c — вещественные числа, равен нулю, если a, b, c не являются сторонами треугольника. Если же a, b, c являются сторонами треугольника, $a > b$, φ — угол между a и b , ψ — угол между a и c , Δ — площадь треугольника, то этот интеграл равен $\frac{1}{2\pi\Delta} \cos(\nu\psi - m\varphi)$.

Весьма интересные формулы получаются при рассмотрении группы аффинных преобразований $(n+1)$ -мерного пространства, сохраняющих индефинитную форму $(x_1 - y_1)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2 - (x_{n+1} - y_{n+1})^2$. Вычисляя зональные и присоединенные сферические функции по (некомпактной!) подгруппе однородных преобразований, мы получаем следующую теорему сложения:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \mu \operatorname{sh} \pi \mu \Gamma(p+i\mu+1/2) \Gamma(p-i\mu+1/2) K_{i\mu}(x) K_{i\mu}(y) \times \\ \times P_{-i/2+i\mu}^{-p}(\operatorname{ch} \alpha) d\mu = \pi \left(\frac{xy}{z} \right)^{p+1/2} \operatorname{sh}^p \alpha K_{p+1/2}(z), \quad (17)$$

где $z^2 = x^2 + y^2 + 2xy \operatorname{ch} \alpha$.

Используя формулу обращения (8), находим, что

$$\frac{K_{i\mu}(x) K_{i\mu}(y)}{x^{p+1/2} y^{p+1/2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \frac{K_{p+1/2}(z)}{z^{p+1/2}} P_{-1/2+i\mu}^{-p} (\operatorname{ch} \alpha) \operatorname{sh}^{p+1} \alpha d\alpha. \quad (18)$$

С помощью формулы обращения Мейера (7) получаем отсюда, что интеграл

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{C-i\infty}^{C+i\infty} I_{p+1/2}(Rz) K_{i\mu}(Rx) K_{i\mu}(Ry) R^{1/2-p} dR, \quad C > 0, \quad (19)$$

равен нулю, если $0 \leq x + y < z$, и равен

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} P_{-1/2+i\mu}^{-p} \left(\frac{z^2 - x^2 - y^2}{2xy} \right) \sqrt{\frac{(x+y+z)^p (z-x+y)^p (z+x-y)^p (z-x-y)^p}{(2z)^p xy z}}, \quad (20)$$

если $x + y > z$.

Отметим еще формулу

$$\frac{H_{i\mu}^{(1)}(x) H_{i\mu}^{(1)}(y)}{(xy)^{p+1/2}} = -i \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{i\pi} \int_0^{\infty} \frac{H_{-p-1/2}^{(1)}(z)}{z^{p+1/2}} P_{-1/2+i\mu}^{-p} (\operatorname{ch} \alpha) \operatorname{sh}^{p+1} \alpha d\alpha, \quad (21)$$

где $z^2 = x^2 + y^2 + 2xy \operatorname{ch} \alpha$, также вытекающую из соображений теории представлений. Ряд весьма интересных формул, связывающих функции Лежандра второго рода, возникает при рассмотрении группы однородных линейных преобразований, сохраняющих форму $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 - x_{n+1}^2 + \dots + x_{n+2}^2$, и ее подгруппы, действующей в $(n+1)$ -мерном пространстве.

Военно-инженерная академия
им. В. В. Куйбышева

Поступило
9 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Я. Виленкин, ДАН, **113**, № 1 (1957). ² М. Г. Крейн, Укр. матем. журн., № 4, 64 (1949); № 1, 10 (1950). ³ V. Bargman, Ann. of Math., **48**, 568 (1947).
⁴ И. М. Гельфанд, З. Я. Шапиро, Усп. матем. наук, **7**, в. 1(53), 3(1952).
⁵ В. А. Фок, ДАН, **39**, № 7 (1943). ⁶ F. G. Mehler, Math. Ann., **18**, 161 (1881).
⁷ C. S. Meijer, Nederl. Acad. Wetensch. Proc., **43**, 599 (1940).

И. И. ЕРЕМИН

ГРУППЫ С КОНЕЧНЫМИ КЛАССАМИ СОПРЯЖЕННЫХ АБЕЛЕВЫХ ПОДГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 VII 1957)

Нейманом в работе (¹) был изучен класс групп, в которых для каждой подгруппы существует лишь конечное число ей сопряженных подгрупп. В работе (¹) было доказано, что этот класс групп совпадает с классом групп, являющихся конечными расширениями своих центров.

Возникает вопрос: будет ли более широким такой класс групп, у которых конечными будут не все классы сопряженных подгрупп, а лишь классы сопряженных абелевых подгрупп?

Этот вопрос был поставлен перед автором С. Н. Черниковым, которым было высказано также предположение о его отрицательном решении. В настоящей работе доказана справедливость этого предположения (теорема 1).

Теорема 1. *Группа, в которой для каждой абелевой подгруппы существует лишь конечное число ей сопряженных подгрупп, является конечным расширением своего центра.*

Предложение, обратное этой теореме, тривиально.

Доказательству теоремы предпослём ряд лемм.

Лемма 1. *Если теорема 1 справедлива для периодических групп, то она справедлива и для произвольных групп.*

Доказательство леммы можно легко получить, опираясь на следующее принадлежащее С. Н. Черникову предположение:

В группе \mathfrak{G} тогда и только тогда все классы сопряженных элементов конечны, когда она либо сама локально-нормальна, либо является центральным расширением абелевой группы без кручения с помощью локально-нормальной группы.

Лемма 2. *Если теорема 1 справедлива для произвольных p -групп (p — любое простое число), то она справедлива и для произвольных периодических групп.*

Доказательство этой леммы можно без особого труда получить, опираясь на следующие предложения, доказанные автором в его дипломной работе.

1) *Если в периодической группе \mathfrak{G} нормализатор каждой абелевой подгруппы имеет конечный индекс, то группа \mathfrak{G} содержит лишь конечное число инвариантных силовых p -подгрупп по различным p и только конечное число неабелевых среди инвариантных силовских p -подгрупп.*

2) *Если в произвольной группе \mathfrak{G} какая-либо силовская p -подгруппа \mathfrak{P} определяет конечный класс сопряженных с ней подгрупп, то пересечение всех подгрупп этого класса имеет конечный индекс в \mathfrak{P} .*

Лемма 3. *p -группа \mathfrak{G} , порожденная системой образующих*

$$a_1, b_1, a_2, b_2, \dots, a_n, b_n, \dots$$

с определяющими соотношениями

$$[a_i, a_j] = [b_i, b_j] = [a_i, b_j] = 1 \quad \text{при } i, j = 1, 2, \dots, i \neq j;$$

$$[c_i, a_i] = [c_i, b_i] = 1, \quad o(c_i) = p \quad (c_i = [a_i, b_i]),$$

где $o(c_i)$ означает порядок элемента c_i , обладает абелевой подгруппой с бесконечным классом подгрупп, ей сопряженных.

При доказательстве этой леммы используется возможность разложения группы, порожденной элементами a_i ($i=1, 2, \dots$), в прямую сумму циклических слагаемых.

Л е м м а 4. Произвольная локально-нормальная p -группа, не являющаяся конечным расширением своего центра, обладает подгруппой со свойствами, описанными в лемме 3.

Процесс выделения такой подгруппы аналогичен неймановскому процессу выделения « H -подгрупп» в тех группах с конечными классами сопряженных элементов, которые не являются конечными расширениями своих центров (¹).

Леммы 1—4 по существу исчерпывают доказательство теоремы 1. Действительно, леммы 1 и 2 сводят доказательство к случаю p -групп. Далее, если какая-либо из p -групп, удовлетворяющих условию теоремы (такие группы, очевидно, локально-нормальны), не является конечным расширением своего центра, то, в силу леммы 4, она обладает подгруппой со свойствами, описанными в лемме 3. Однако такая подгруппа содержит, в силу леммы 3, бесконечный класс сопряженных абелевых подгрупп, что противоречит условию теоремы 1.

Поступило
9 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Neumann, Math. Zs., 63, № 1, 76 (1955).

Г. В. ЖИДКОВ

ГРАНИЧНЫЕ СВОЙСТВА ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫХ И ГАРМОНИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ОБЛАСТЯХ С УГЛОВЫМИ ТОЧКАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 VI 1957)

Рассмотрим в пространстве коническую область G , образуемую вращением луча r вокруг оси x . Прямоугольные координаты связаны со сферическими соотношениями

$$z = r \sin \theta \sin \varphi, \quad y = r \sin \theta \cos \varphi, \quad x = r \cos \theta, \\ 0 < r < \infty, \quad 0 < \theta \leq \pi, \quad 0 < \varphi \leq 2\pi.$$

На границе Γ области G задана функция

$$\psi(\rho, \varphi) = \frac{1}{V_r} f(\rho, \varphi), \quad r = e^\rho.$$

Построим гармоническую функцию $V(\rho, \varphi, \theta)$ внутри области G . Интеграл Дирихле в координатах (ρ, φ, θ) от функции $V(\rho, \varphi, \theta)$ имеет вид

$$D[V] = \iiint_G \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)^2 \right] e^\rho \sin \theta d\rho d\varphi d\theta.$$

Если область G — конус, ограниченный двумя концентрическими сферами с радиусами $r = 1$ и $r = e$, то гармоническая функция имеет вид

$$V(\rho, \varphi, \theta) = \frac{1}{V_{e^\rho}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sin k\rho \pi [A_{km} \cos m\varphi + B_{km} \sin m\varphi] \frac{K_k^m(\cos \theta)}{K_k^m(\cos \theta_0)}, \quad (1)$$

где $0 \leq \rho \leq 1$; $0 < \theta \leq \theta_0$; $0 < \varphi \leq 2\pi$; $K_k^m(\cos \theta)$ — конические функции (1). A_{km} и B_{km} — коэффициенты Фурье функции

$$f(\rho, \varphi) \sim \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sin k\rho \pi [A_{km} \cos m\varphi + B_{km} \sin m\varphi].$$

В случае, если область G — полный конус с вершиной в начале координат, симметричный относительно оси x , гармоническая функция $V(\rho, \varphi, \theta)$ представима выражением

$$V(\rho, \varphi, \theta) = \frac{1}{2\pi V_{e^\rho}} \sum_{m=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cos k(\rho - \rho') [a_m(\rho') \cos m\varphi + \\ + b_m(\rho') \sin m\varphi] \frac{K_k^m(\cos \theta)}{K_k^m(\cos \theta_0)} dk d\rho' \quad (2)$$

где $-\infty < \rho < \infty$; $0 < \theta \leq \theta_0$; $0 < \varphi \leq 2\pi$. Обозначим $A_m(k)$ и $B_m(k)$ трансформации Фурье коэффициентов $a_m(\rho)$ и $b_m(\rho)$ функции

$$f(\rho, \varphi) \sim \sum_{m=0}^{\infty} \{a_m(\rho) \cos m\varphi + b_m(\rho) \sin m\varphi\}.$$

Теорема 1. Если функция $V(\rho, \varphi, \theta)$, гармоническая в области G , удовлетворяет условиям:

$$1) \iint_{\Gamma} |V(\rho, \varphi, \theta)|^2 d\Gamma \leq N \text{ для всех } \theta < \theta_0;$$

$$2) D[V] < \infty,$$

то существует граничная функция $\psi(\rho, \varphi)$, суммируемая в L_2 , для которой

$$\lim_{\theta \rightarrow \theta_0} \iint_{\Gamma} |V(\rho, \varphi, \theta) - \psi(\rho, \varphi)|^2 d\Gamma = 0$$

и выполняется условие

$$\iint_{\Gamma} |\psi(\rho + h_1, \varphi + h_2) - \psi(\rho - h_1, \varphi - h_2)|^2 d\Gamma \leq M \sum_{k=1}^2 h_k^{1+\varepsilon},$$

где Γ — граница области G ; $\varepsilon = 0$; M — постоянная, не зависящая от h_k .

Теорема 2. Если граничная функция $\psi(\rho, \varphi)$ суммируема в L_2 и удовлетворяет условию

$$\iint_{\Gamma} |\psi(\rho + h_1, \varphi + h_2) - \psi(\rho - h_1, \varphi - h_2)|^2 d\Gamma \leq M \sum_{k=1}^2 h_k^{1+\varepsilon}, \quad (3)$$

где $\varepsilon > 0$, то соответствующая ей гармоническая функция в области G обладает следующими свойствами:

1) $V(\rho, \varphi, \theta)$ гармоническая в G для $\theta < \theta_0$;

$$2) \iint_{\Gamma} |V(\rho, \varphi, \theta)|^2 d\Gamma \leq N \text{ для } \theta < \theta_0;$$

$$3) \lim_{\theta \rightarrow \theta_0} \iint_{\Gamma} |V(\rho, \varphi, \theta) - \psi(\rho, \varphi)|^2 d\Gamma = 0;$$

$$4) D[V] < \infty.$$

Теорема 3. Если граничная функция $\psi(\rho, \varphi)$ суммируема в L_2 и удовлетворяет условию

$$\iint_{\Gamma} |\psi(\rho + h_1, \varphi + h_2) - \psi(\rho - h_1, \varphi - h_2)|^2 d\Gamma \leq M_1 \sum_{k=1}^2 h_k^{2\alpha},$$

то для соответствующей ей гармонической функции $V(\rho, \varphi, \theta)$ в области G

$$\iiint_G |V(\rho + h_1, \varphi + h_2, \theta + h_3) - V(\rho - h_1, \varphi - h_2, \theta - h_3)|^2 dG \leq M_2 \sum_{k=1}^3 h_k^{2\alpha+1},$$

где M_1 и M_2 — постоянные, не зависящие от h_k .

При доказательстве теорем 1 и 2 показывается, что если $V(\rho, \varphi, \theta)$ представима выражением (1), то конечность $D[V]$ эквивалентна сходимости ряда

$$\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (k+m) (A_{km}^2 + B_{km}^2). \quad (4)$$

Из условия (3) теоремы 2 доказывается сходимость ряда (4). Если $V(\rho, \varphi, \theta)$ представима формулой (2), то конечность $D[V]$ эквивалентна сходимости ряда

$$\sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (m+k) [A_m^2(k) + B_m^2(k)] dk. \quad (5)$$

Показывается, что из условия (3) теоремы 2 в этом случае следует сходимость ряда (5).

При доказательстве теоремы 3 используется идея доказательства теоремы С. Н. Бернштейна (4).

Рассмотрим область $G: 0 \leq x, y, z \leq \pi$. Функция $f(x, y, z) \in H_P^r(G)$ индуцирует на границе Γ области G функцию $f|_{\Gamma} = \varphi$. В этом случае доказаны теоремы:

Теорема 4. Если $0 < r - 1/P < 1$ и функция f принадлежит к классу $H_P^r(G)$, то граничная функция $\varphi \in H_P^{r-1/P}(\overline{M})$, где $\overline{M} < C \|f\|_{L_P(G)}^r$; C — постоянная, не зависящая от $\|f\|_{L_P(G)}^r$.

Теорема 5. Если $0 < r - 1/P < 1$ и на границе Γ задана функция φ , принадлежащая к классу $H_P^{r-1/P}(M)$, то существует функция f класса $H_P^r(G)$, определенная на области G , такая, что $f|_{\Gamma} = \varphi$, $\|f\|_{L_P(G)}^r < C \|\varphi\|_{L_P(\Gamma)}^r$.

При наложении условия непрерывности на четные производные функции φ в угловых точках теоремы 4 и 5 доказаны в случае $r - 1/P > 1^*$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Hobson, Trans. Cambr. Phil. Soc., 14, 211 (1889); ² F. G. Mehler, Math. Ann., 18, 161 (1881). ³ С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), 2 (1953); 35; (77), 2 (1954). ⁴ А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939, стр. 138. ⁵ Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, 1948. ⁶ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа, Л., 1950.

* Определение $H_P^r(G)$, $\|f\|_{L_P(G)}^r$, $\|\varphi\|_{L_P(\Gamma)}^r$ см. (2).

В. И. ЗУБОВ

О ПРИНЦИПЕ СВЕДЕНИЯ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 VII 1957)

В настоящей статье дается метод исследования задачи об устойчивости нулевого решения системы $n + k$ обыкновенных дифференциальных уравнений. Этот метод заключается в исследовании систем k -го и n -го порядков, получающихся из исходных уравнений. Применение этого метода позволяет продвинуть решение в ряде сомнительных случаев.

Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dy_s}{dt} &= f_s(t, x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_k) \quad (s = 1, \dots, k), \\ \frac{dx_j}{dt} &= g_j(t, x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_k) \quad (j = 1, \dots, n). \end{aligned} \quad (1)$$

Будем считать, что правые части системы (1) заданы в области $t \geq 0$, $|X| < H$, $|Y| < H$ и непрерывны там. Здесь $X = (x_1, \dots, x_n)$, $Y = (y_1, \dots, y_k)$, $|X| = \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^{1/2}$, $H > 0$. Предположим далее, что $f_s \equiv 0$ при $Y = 0$ и $g_j \equiv 0$ при $X = Y = 0$.

Определение 1. Нулевое решение системы (1) назовем устойчивым, если для любого $\varepsilon > 0$ можно указать $\delta(\varepsilon) > 0$ такое, что при $|X^{(0)}| < \delta$, $|Y^{(0)}| < \delta$ будет

$$|X(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0)| < \varepsilon, \quad |Y(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0)| < \varepsilon$$

при $0 \leq t_0 \leq t$. Если, кроме того, имеем $X(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0) \rightarrow 0$, $Y(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow +\infty$, то нулевое решение системы (1) назовем асимптотически устойчивым. Здесь через $X(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0)$, $Y(t, X^{(0)}, Y^{(0)}, t_0)$ обозначено решение системы (1) с начальными данными $X = X^{(0)}$, $Y = Y^{(0)}$ при $t = t_0$.

Если в первой группе уравнений, входящих в систему (1), величины x_1, \dots, x_n заменить произвольными непрерывно дифференцируемыми функциями $x_1(t), \dots, x_n(t)$, заданными при $t \geq 0$ и удовлетворяющими условию $|X(t)| < H$, то получим систему k уравнений

$$\frac{dy_s}{dt} = f_s(t, x_1(t), \dots, x_n(t), y_1, \dots, y_k) \quad (s = 1, \dots, k), \quad (2)$$

для которой точка $Y = 0$ будет положением равновесия.

Определение 2. Нулевое решение системы (2) назовем сильно устойчивым, если можно указать число $H_1 > 0$ такое, что для каждого $\varepsilon_1 > 0$ существует $\delta_1 > 0$, обладающее свойством: при $|Y^{(0)}| \leq \delta_1$

будет $|Y(t, Y^{(0)}, t_0)| < \varepsilon_1$ при $0 \leq t_0 \leq t$ для любой функции $X(t)$ такой, что $|X(t)| \leq H_1$. Если, кроме того, $Y(t, Y^{(0)}, t_0) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow +\infty$, нулевое решение системы (2) назовем сильно асимптотически устойчивым.

Рассмотрим функцию $W(t, X, Y)$ такую, что $W \equiv 0$ при $X = Y = 0$.

Определение 3. Функцию $W(t, X, Y)$ назовем строго определенно-отрицательной по X , если существует непрерывная функция $f(r)$ такая, что: 1) $f = 0$ при $r = 0$ и $f > 0$ при $r > 0$; 2) для любой вектор-функции $Y(X)$, подчиненной неравенству $|Y(X)| \leq f(|X|)$, функция $W(t, X, Y(X))$ есть определенно-отрицательная по X .

Теорема 1. Если: 1) нулевое решение системы (2) сильно устойчиво (сильно асимптотически устойчиво); 2) существует в области $|X| < H_2$, $t \geq 0$ непрерывно дифференцируемая положительно-определенная функция $V(t, X)$, $V(t, X) \rightarrow 0$ при $X \rightarrow 0$ равномерно по $t \geq 0$; 3) функция

$W(t, X, Y) = \frac{\partial V}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial V}{\partial x_j} g_j(t, X, Y)$ является строго определенно-отрицательной по X , то нулевое решение системы (1) будет также устойчивым (асимптотически устойчивым).

Теорема 2. Если: 1) функции $f_s(t, X, Y)$ разлагаются в сходящиеся ряды по целым положительным степеням величин $x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_k$ с вещественными, непрерывными, ограниченными коэффициентами, заданными при $t \geq 0$, и нулевое решение системы (2) устойчиво (асимптотически устойчиво) вне зависимости от выбора членов порядка n (1); 2) функции $g_j(t, X, 0)$ непрерывно дифференцируемы по всем аргументам при $t \geq 0$ и $|X| < H$ и нулевое решение системы

$$\frac{dx_j}{dt} = g_j(t, X, 0) \quad (3)$$

является равномерно асимптотически устойчивым и равномерно притягивающим (2, 3); 3) частные производные функции $g_j(t, X, 0)$ ограничены вместе с функциями $g_j(t, X, Y) - g_j(t, X, 0)$ при $t \geq 0$, $|X| \leq H$, $|Y| \leq H$, то нулевое решение системы (1) устойчиво (асимптотически устойчиво).

Следствие. Если: 1) выполнено условие 1 теоремы 2; 2) функции $g_j(t, X, 0) = g_j(X, 0)$ не зависят явным образом от t и нулевое решение системы (3) асимптотически устойчиво; 3) функции $g_j(X, 0)$ непрерывно дифференцируемы, а функции $g_j(t, X, Y) - g_j(X, 0)$ ограничены при $t \geq 0$, $|X| \leq H$, $|Y| \leq H$, то нулевое решение системы (1) устойчиво (асимптотически устойчиво).

Приведенные выше теоремы в некоторых случаях позволяют упростить решение вопроса об устойчивости нулевого решения системы (1), если даже разложения функций $g_j(t, X, 0)$ не содержат членов, линейных относительно x_1, \dots, x_n .

В качестве примера рассмотрим систему

$$\frac{dy_s}{dt} = \sum_{m=1}^{+\infty} Y_s^{(m)}(t, X, Y) = f_s(t, X, Y), \quad (4)$$

$$\frac{dx_j}{dt} = \sum_{m=0}^{+\infty} X_j^{(m)}(t, X, Y) = g_j(t, X, Y), \quad (5)$$

где $Y_s^{(m)}$, соответственно $X_j^{(m)}$, представляют собой однородные формы степени m относительно величин y_1, \dots, y_k , соответственно x_1, \dots, x_n .

Будем считать, что коэффициенты этих форм суть сходящиеся степенные ряды относительно величин x_1, \dots, x_n , соответственно y_1, \dots, y_k ,

коэффициенты которых вещественны, непрерывны и ограничены при $t \geq 0$. Пусть система (3) — (4) имеет нулевое решение. Предположим, что $g_j(t, X, 0) = \sum_{m=\mu}^{+\infty} \bar{X}_j^{(m)}(t, X)$ и функции $\bar{X}_j^{(\mu)}$ — однородные формы степени μ с вещественными постоянными коэффициентами.

Рассмотрим теперь систему

$$\frac{dx_j}{dt} = \bar{X}_j^{(\mu)}(X). \quad (6)$$

Теорема 3. Если: 1) нулевое решение системы (4) устойчиво (асимптотически устойчиво) вне зависимости от выбора членов порядка выше n (1); 2) нулевое решение системы (6) асимптотически устойчиво, то нулевое решение системы (4) — (5) устойчиво (асимптотически устойчиво).

Рассмотрим подробнее условие 2) теоремы 3. Для того чтобы нулевое решение системы (6) было асимптотически устойчивым, необходимо и достаточно (6), чтобы система уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \frac{\partial V}{\partial x_j} \bar{X}_j^{(\mu)} &= W, \\ \sum_{j=1}^n \frac{\partial V}{\partial x_j} x_j &= (m+1-\mu)V, \end{aligned} \quad (7)$$

где W — определено-положительная функция, однородная порядка $m > \mu - 1$, имела решение в виде определено-отрицательной функции $V(X)$. Заметим, что при $n = 2$ система (7) легко может быть решена в конечном виде, т. е. функция $V(X)$ выражается через $\bar{X}_1^{(\mu)}$, $\bar{X}_2^{(\mu)}$ и W при помощи конечного числа квадратур. При $n > 2$ решение системы (7) также может быть найдено в конечном виде, однако в этом случае оно имеет довольно сложный вид. При $n = 2$ условие 2) теоремы 3 можно также проверить при помощи теоремы Каменкова (4).

Отметим, что впервые такой метод решения вопроса об устойчивости был применен А. М. Ляпуновым (5) при исследовании сомнительных случаев.

В работе (1) было дано развитие этого метода для решения вопроса об устойчивости в случае аналитических правых частей системы (1) специального вида. В настоящей работе существенно использован метод доказательства, содержащийся в (1).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Г. Малкин, Прикл. матем. и мех., 6, в. 6 (1942). ² И. Г. Малкин, Прикл. матем. и мех., 18, в. 2 (1954). ³ В. И. Зубов, ДАН, 100, № 5 (1955). ⁴ Г. В. Каменков, Тр. Казанск. авиацион. инст., № 9 (1939). ⁵ А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, 1950. ⁶ В. И. Зубов, Методы А. М. Ляпунова и их применение. Л., 1957.

Н. М. КОРОБОВ

ОБ ОЦЕНКЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ СУММ

(Представлен академиком И. М. Виноградовым 4 VII 1957)

Обозначим через S сумму

$$S = \sum_{x=1}^P e^{2\pi i \frac{a_1 x + \dots + a_{n+1} x^{n+1}}{q}}, \quad (1)$$

где q, a_1, \dots, a_{n+1} целые и $(q, a_{n+1}) = 1$. В различных задачах теории чисел нужны нетривиальные оценки модуля сумм (1), причем важно иметь как можно более точные оценки, справедливые для значений P из возможно более широкого интервала.

Из теоремы И. М. Виноградова (1) о тригонометрических суммах общего вида следует, что при $P = q^{\frac{1}{r}}$ существуют положительные константы c_1 и α_1 такие, что на интервале

$$1 < r \leq n \quad (2)$$

справедлива оценка

$$|S| \leq e^{c_1 n \ln^2 n} P^{1 - \frac{\alpha_1}{n^2 \ln n}}. \quad (3)$$

Эта оценка с небольшими изменениями распространяется на интервалы $0 < r \leq 1$ и $n < r < n+1$. При $r \geq n+1$ существуют, очевидно, суммы S , для которых тривиальную оценку нельзя улучшить. Таким образом, интервал значений P , на котором получены оценки типа (3), является предельно широким, и можно ставить вопрос лишь об уточнении этих оценок.

Как показано в (2), существуют оценки сумм S более точные, чем оценки (3), но они найдены лишь для интервала $1 < r < 1 + \frac{1}{n}$, составляющего малую часть интервала (2). В настоящей работе удастся на всем интервале $1 < r \leq n$ заменить в оценке (3) коэффициент $e^{c_1 n \ln^2 n}$ абсолютной константой C и одновременно на значительной части этого интервала улучшить «понижающий множитель» $P^{\frac{\alpha_1}{n^2 \ln n}}$ до величины $P^{\frac{\alpha}{n^2}}$. Улучшение оценки (3) для n , растущих вместе с P , получается также и для интервалов $0 < r \leq 1$, $n < r < n+1$.

Пусть $(q, a_{n+1}) = 1$ и $1 \leq n < p_1 - 1$, где p_1 — наименьший простой делитель q . Тогда справедливы следующие теоремы:

Теорема 1. *Существуют абсолютные константы C и α такие, что для $P = q^{\frac{1}{r}}$ на интервале $1 < r < n+1$ выполняется оценка*

$$|S| \leq CP^{1 - \frac{\alpha r (n+1-r)}{n^2 l^2}},$$

где $l = \ln \frac{2n}{n+1-r}$.

С. Г. КРЕЙН и П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ С АБСТРАКТНЫМ ЭЛЛИПТИЧЕСКИМ ОПЕРАТОРОМ В ГИЛЬБЕРТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 11 VII 1957)

1. Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$\frac{dv}{dt} + Av = 0, \quad (1)$$

где A — некоторый неограниченный оператор со всюду плотной областью определения $D(A)$, действующий в гильбертовом пространстве H ; $v = v(t)$ — искомая функция со значениями в H , удовлетворяющая заданному начальному условию

$$v(0) = v_0 \in D(A). \quad (2)$$

Функция $v(t)$ является решением уравнения (1) на $[0, T]$, если при $t \in [0, T]$ она имеет сильную производную dv/dt , ее значения принадлежат области определения $D(A)$ оператора A и удовлетворяют уравнению (1).

Определение. Будем говорить, что задача (1)—(2) корректна на сегменте $[0, T]$, если: 1) решение задачи существует при любом $v_0 \in D(A)$; 2) решение единственно; 3) решение непрерывно зависит от начальных данных равномерно по t на $[0, T]$, т. е., если $v_n(0) \in D(A)$ и $v_n(0) \rightarrow 0$, то $\max_{0 \leq t \leq T} \|v_n(t)\| \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

Легко видеть, что задача, корректная на сегменте $[0, T]$, будет корректной и на любом большем сегменте, поэтому в определении корректности мы упоминание о сегменте будем опускать.

Уравнение (1) методами теории полугрупп изучалось Хиллом⁽¹⁾, Ио-сида⁽²⁾, Филлипсом⁽³⁾ и др. Естественность применения полугрупп при изучении таких уравнений вытекает из следующей теоремы.

Теорема 1. Для того чтобы задача (1)—(2) была корректной, необходимо, чтобы оператор A допускал замыкание \bar{A} , являющееся производящим оператором сильно непрерывной полугруппы $U(t)$ ограниченных операторов. Если A замкнут, то условие достаточно. Решение задачи (1)—(2) дается формулой

$$v(t) = U(t)v_0. \quad (3)$$

При доказательстве теоремы мы используем метод Хилла⁽⁴⁾.

2. Всюду в дальнейшем под A мы понимаем положительно-определенный самосопряженный оператор, действующий в H . Пусть для определенности

$$\inf_{v \in D(A)} \frac{(Av, v)}{\|v\|^2} = 1. \quad (4)$$

Полугруппа, порождаемая уравнением (1) с таким оператором, может быть представлена в виде

$$U(t) = e^{-At}.$$

Кроме этой полугруппы мы будем рассматривать полугруппу $A^{-\alpha}$ отрицательных степеней оператора A . Эти две полугруппы связаны между собой преобразованием Меллина

$$\Gamma(\alpha) A^{-\alpha} = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-At} dt. \quad (5)$$

Отметим, что с помощью спектрального разложения оператора A легко получается оценка ⁽⁵⁾

$$\|A^{\alpha} e^{-tA}\| = \begin{cases} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^{\alpha} \frac{1}{t^{\alpha}} & \text{при } t \leq \alpha, \\ e^{-t} & \text{при } t \geq \alpha. \end{cases} \quad (6)$$

Определение. Оператор B назовем оператором дробного порядка относительно положительно-определенного оператора A , если существуют положительные константы $\gamma < 1$ и K_{γ} такие, что

$$\|Bv\| \leq K_{\gamma} \|A^{\gamma} v\| \quad (7)$$

при любом $v \in D(A)$. Нижнюю точную грань чисел γ , для которых справедливо неравенство (7), назовем порядком оператора B .

Практически находить дробные степени конкретных операторов, например дифференциальных, весьма затруднительно. Поэтому для определения того, что оператор B является оператором дробного порядка относительно A , полезной является теорема 2.

Теорема 2. Для того чтобы оператор B был дробного порядка α относительно A , необходимо, а если B допускает замыкание, то и достаточно, чтобы при всех $v \in D(A)$, $\gamma > \alpha$ и достаточно малых δ имело место неравенство

$$\|Bv\| \leq \delta^{1-\gamma} \|Av\| + \frac{K}{\delta^{\gamma}} \|v\|, \quad (8)$$

где K не зависит от δ и v .

Доказательство. Необходимость. С помощью неравенства Гельдера устанавливается неравенство

$$\|A^{\gamma} v\| \leq \|Av\|^{\gamma} \|v\|^{1-\gamma} \quad (v \in D(A)).$$

Тогда из (7) следует

$$\|Bv\| \leq K_{\gamma} \|A^{\gamma} v\| \leq K_{\gamma} \|Av\|^{\gamma} \|v\|^{1-\gamma} \leq \left\{ \frac{\delta^{1-\gamma}}{\gamma} \|Av\| \right\}^{\gamma} \left\{ \frac{\gamma^{\gamma/(1-\gamma)} K_{\gamma}^{1/(1-\gamma)}}{\delta^{\gamma}} \|v\| \right\}^{1-\gamma}.$$

Применяя к правой части неравенство Минковского с $p = 1/\gamma$ и $q = 1/(1-\gamma)$, получим неравенство (8) с $K = (1-\gamma)^{\gamma/(1-\gamma)} K_{\gamma}^{1/(1-\gamma)}$.

Достаточность. Воспользуемся (5) для $A^{-\gamma}$ ($\gamma > \alpha$). Тогда при $w \in D(A^{1-\gamma})$

$$\|BA^{-\gamma} w\| \leq \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_0^{\delta_0} t^{\gamma-1} \|BU(t)w\| dt + \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_{\delta_0}^{\infty} t^{\gamma-1} \|BU(t)w\| dt.$$

Пусть выполнено (8) при $\gamma > \alpha$ и $\delta \leq \delta_0$. Обозначим $\gamma_1 = (\alpha + \gamma)/2$. К первому интегралу применим (8), полагая $\delta = t$ и $\gamma = \gamma_1$, ко второму, полагая $\delta = \delta_0$ и $\gamma = \gamma_1$. Тогда

$$\begin{aligned} \|BA^{-\alpha} w\| &\leq \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \left\{ \int_0^{\delta_0} t^{\gamma-\gamma_1} \|AU(t)\| dt + K \int_0^{\delta_0} t^{\gamma-\gamma_0-1} \|U(t)\| dt + \right. \\ &\quad \left. + \int_{\delta_0}^{\infty} t^{\gamma-1} \left[\delta_0^{1-\gamma_1} \|AU(t)\| + \frac{K}{\delta_0^{\gamma_1}} \|U(t)\| \right] dt \right\} \|w\|. \end{aligned}$$

В силу оценки (6) все интегралы существуют, поэтому $\|BA^{-\gamma}w\| \leq K_{\gamma}\|w\|$ при $w \in D(A^{1-\gamma})$. Отсюда следует (7). Теорема доказана.

3. Определение. Оператор S будем называть эллиптическим, если он является суммой положительно-определенного самосопряженного оператора A и оператора B дробного порядка относительно A : $S = A + B$. Нетрудно показать, что эллиптический оператор, рассматриваемый на $D(A)$, замкнут.

Рассмотрим уравнение

$$\frac{dv}{dt} + (A + B)v = 0. \quad (9)$$

Теорема 3. Задача (9)–(2) с эллиптическим оператором корректна.

Для доказательства нужно показать существование решения, единственность и непрерывную зависимость от начальных данных. Опишем схему доказательства.

Единственность. Умножим (9) скалярно на Av . Получим

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\left(\frac{dv}{dt}, Av\right) &= -(Av, Av) - \operatorname{Re}(Av, Av) \leq \\ &\leq -(Av, Av) + \|Bv\|\|Av\| \leq -\frac{1}{2}\|Av\|^2 + \frac{1}{2}\|Bv\|^2. \end{aligned}$$

Применим теорему 2; тогда

$$\operatorname{Re}\left(\frac{dv}{dt}, Av\right) \leq -\frac{1}{2}\|Av\|^2 + \delta^{2(1-\gamma)}\|Av\|^2 + \frac{K^2}{\delta^{2\gamma}}\|v\|^2.$$

Выбрав δ так, чтобы было $\delta^{2(1-\gamma)} < 1/2$, имеем

$$\operatorname{Re}\left(\frac{dv}{dt}, Av\right) \leq \frac{K^2}{\delta^{2\gamma}}\|v\|^2 \leq \frac{K^2}{\delta^{2\gamma}}\|A^{1/2}v\|^2.$$

Простыми рассуждениями отсюда получаем неравенство

$$\|A^{1/2}v(t)\| \leq \|A^{1/2}v(0)\| e^{\frac{K^2}{\delta^{2\gamma}}t},$$

из которого следует единственность решения задачи (9)–(2).

Существование. Вводятся в рассмотрение интегральные уравнения

$$v(t) = e^{-At}v_0 - \int_0^t e^{-(t-s)A}Bv(s)ds, \quad (10)$$

$$w(t) = A^{\gamma}e^{-At}v_0 - \int_0^t A^{\gamma}e^{-(t-s)A}BA^{-\gamma}w(s)ds. \quad (11)$$

С помощью результатов работы (5) доказывается следующая лемма.

Лемма. Всякое непрерывное решение $w(t)$ уравнения (11) по формуле $v(t) = A^{-\gamma}w(t)$ порождает решение задачи (9)–(2).

Непрерывное решение уравнения (11) строится методом последовательных приближений. Отметим, что ядро уравнения (11), в силу (6) и (7), имеет суммируемую особенность вида

$$\|A^{\gamma}e^{-(t-s)A}BA^{-\alpha}\| \leq \left(\frac{\gamma}{e}\right)^{\gamma} K_{\gamma} \frac{1}{(t-s)^{\gamma}}.$$

Непрерывная зависимость от начальных данных доказывается в два этапа. Сначала из уравнения (11) на достаточно малом сегменте $[0, t_1]$ получается оценка для $w(t)$ вида

$$\|A^{\gamma}v(t)\| = \|w(t)\| \leq 2\left(\frac{\gamma}{e}\right)^{\gamma} \frac{\|v_0\|}{t^{\gamma}}.$$

Из этой оценки с помощью интегрального уравнения (10) получается, что при $0 \leq t \leq t_1$ $\|v(t)\| \leq K_2\|v_0\|$. Теорема доказана.

Следствие 1. Для всякого эллиптического оператора S оператор $-S$ является производящим оператором сильно непрерывной полугруппы.

Следствие 2. Спектр эллиптического оператора лежит в некоторой полуплоскости $\operatorname{Re} \lambda \geq \omega$.

Обозначим через $U_S(t)$ полугруппу, порожденную уравнением (9). С помощью детального исследования интегральных уравнений (10) и (11) удастся для полугруппы $U_S(t)$ получить оценки, аналогичные первой оценке в (6). В частности, существуют такие k_1 и $T > 0$, что

$$\|S^m U_S(t)\| \leq \frac{k_1^m m^m}{t^m} \quad (12)$$

при $0 < t \leq mT$. Оценка (12) позволяет доказать теорему 4.

Теорема 4. При всяком $v \in H$ функция $U_S(t)v$ удовлетворяет уравнению (9) при $t > 0$. Все решения $U_S(t)v$ уравнения (9) аналитичны внутри некоторого угла $|\arg t| < \varphi_0$ (φ_0 не зависит от v).

Отметим свойство одного частного вида эллиптических операторов. Пусть оператор B удовлетворяет одному из двух условий: а) оператор B дробного порядка и оператор $BA^{-1/2}$ ограничен или б) операторы B и B^* являются операторами дробного порядка. Тогда справедливо неравенство

$$((A + B)v, v) \geq C_1(Av, v) - C_2(v, v), \quad (13)$$

где C_1 и $C_2 > 0$ и не зависят от v . В этом случае эллиптический оператор S удовлетворяет условиям Хилла — Йосиды ⁽¹⁾. При выводе оценки (13) существенно используется важное неравенство Гейнца ⁽⁶⁾.

4. Можно рассмотреть уравнение с переменным эллиптическим оператором $S(t)$

$$\frac{dv}{dt} + [A(t) + B(t)]v = f(t).$$

Если $A(t)$ удовлетворяет условиям работы ⁽⁵⁾, а $B(t)$ сильно непрерывен на $D(A)$, то на это уравнение переносятся все основные результаты работы ⁽⁵⁾.

5. Для того чтобы пояснить круг возможных применений приведенных результатов, рассмотрим, например, самосопряженный положительно-определенный дифференциальный оператор L_{2m} порядка $2m$ в ограниченной области G n -мерного пространства. Через A обозначим самосопряженный оператор, порождаемый оператором L_{2m} на функциях из $\mathcal{L}_2(G)$, удовлетворяющих однородным самосопряженным краевым условиям, например, первой краевой задаче. Тогда при достаточно общих условиях оказывается, что операторы дифференцирования порядка $k < 2m$ являются операторами дробного порядка $k/2m$ относительно оператора A . Добавление их к оператору L_{2m} приводит к эллиптическим операторам в нашем смысле. Таким образом, дифференциальные операторы эллиптического типа включаются в наши рассмотрения. Доказательство отмеченного выше факта опирается на теорему 2, а проверка ее условий осуществляется с помощью неравенств типа неравенства Ладыженской — Гусевой ^(7,8) и неравенства Ниренберга ⁽⁹⁾.

Поступило
8 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. ² К. Yosida, J. Math. Soc. Japan, 1 (1948). ³ R. S. Phillips, Trans. Am. Math. Soc., 74, № 9 (1953). ⁴ E. Hille, Univ. Politecnico Torino Rend. Sem. Mat., 12 (1953). ⁵ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, № 6 (1957). ⁶ E. Heinz, Math. Ann., 123, 415 (1951). ⁷ О. А. Ладыженская, Вестн. ЛГУ, № 11, 23 (1955). ⁸ О. В. Гусева, ДАН, 102, № 6 (1955). ⁹ L. Nirenberg, Comm Pure and Appl. Math., 8, 649 (1955).

Я. Л. КРЕЙНИН

ОБ ОДНОМ СВОЙСТВЕ МНОЖЕСТВ, ЭФФЕКТИВНО ОТЛИЧНЫХ
ОТ ВСЕХ Φ -МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VII 1957)

В работе ⁽⁴⁾ (стр. 135), по аналогии с принадлежащим П. С. Новикову понятием эффективной несчетности ^(1,2), введено понятие множества, эффективно отличного от всех Φ -множеств. Там же доказано, что всякое множество (в частности, CA -множество), эффективно отличное от всех A -множеств, содержит совершенное компактное ядро. В настоящей заметке рассматривается одно из дальнейших свойств множеств, эффективно отличных от всех Φ -множеств. Мы пользуемся при этом определениями, принятыми в ⁽⁴⁾.

1°. Определение. Мы скажем, что δs -операция $\tilde{\Phi}$ объемлет δs -операцию Φ (или скажем: $\tilde{\Phi}$ является объемлющей относительно Φ), если существует такое отображение $\tau(k)$ натурального ряда на себя, что, каково бы ни было пространство R , ко всякой последовательности $\{F_1, F_2, \dots, F_n\}$ множеств F_n пространства R можно подобрать такую последовательность $\{F'_1, F'_2, \dots, F'_k, \dots\}$ множеств F'_k , которая удовлетворяет следующим требованиям: а) для всякого k $F'_k = F_{\tau(k)}$; б) $\tilde{\Phi}\{F'_1, F'_2, \dots, F'_k, \dots\} = \Phi\{F_1, F_2, \dots, F_n, \dots\}$.

Понятие объемлющей операции, очевидно, обладает свойством транзитивности.

Отметим, что A -операция объемлет операции нижнего и верхнего пределов.

Теорема 1. Если операция $\tilde{\Phi}$ объемлет операцию Φ и T есть множество метрического пространства R , эффективно отличное от всех $\tilde{\Phi}$ -множеств пространства R , то T эффективно отлично от всех Φ -множеств этого пространства.

2°. Доказательство теоремы II § 4 работы ⁽⁴⁾, а также теорема 1 настоящей заметки позволяют доказать следующую теорему.

Теорема 2. Пусть R — метрическое пространство и Φ — δs -операция, объемлющая операцию нижнего предела $\underline{\Phi}$ и операцию верхнего предела $\overline{\Phi}$. Если T ($T \subset R$) эффективно отлично от всех Φ -множеств пространства R , то T и $R - T$ содержат в себе, соответственно, множества E_1 и E_2 , обладающие следующими свойствами: а) существуют такие дисконтинуумы D_1 и D_2 , что $E_1 \subset D_1$, $E_2 \subset D_2$; б) E_1 и E_2 являются абсолютными G_δ ; в) E_1 не отделимо от $R - T$ никаким абсолютным F_σ -множеством, E_2 не отделимо от T никаким абсолютным F_σ -множеством.

Доказательство. В силу теоремы 1 T эффективно отлично от всех Φ -множеств, а также эффективно отлично от всех $\tilde{\Phi}$ -множеств.

Отметим, что теорема II § 4 ⁽⁴⁾ и ее доказательство, приведенные нами для операции $\underline{\Phi}$, сохраняются и для $\overline{\Phi}$, равно как и для всякой

δ -операции Φ , обладающей следующим свойством: пусть даны последовательность множеств $\{M_1, M_2, \dots, M_n, \dots\}$ и множество M ; если почти для всех n $M_n \subseteq M$, то $\Phi\{M_n\} \subseteq M$; если же почти для всех n $M_n \supseteq M$, то $\Phi\{M_n\} \supseteq M$.

Не воспроизводя всех обозначений и рассуждений § 4 работы ⁽⁴⁾, напомним лишь, что мы привлекали две последовательности $\{F_n^0\}$ и $\{F_n^1\}$ замкнутых множеств пространства R , удовлетворяющих условию: $0 \subset F_n^0 \subset Y_\Phi \subset F_n^1 \subseteq Z_\Phi$ для любого n . Мы получили в конце упомянутого доказательства дисконтинуум D , являющийся совокупностью всех точек вида $\nu\{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_{q_1}}, F_1^{t_2}, \dots, F_{q_2}^{t_{q_2}}, \dots; F_1^{t_k}, \dots, F_{q_k}^{t_{q_k}}, F_1^{t_{k+1}}, \dots, F_{q_{k+1}}^{t_{q_{k+1}}}, \dots\}$, где ν —функция, обеспечивающая эффективное отличие T от Φ -множеств; $t_1, t_2, \dots, t_k, t_{k+1}, \dots$ пробегают независимо друг от друга два значения 0 и 1, а $q_1, q_2, \dots, q_k, q_{k+1}, \dots$ —определенным образом выбранные натуральные числа.

Пусть Φ есть операция нижнего предела. Обозначим построенный для этого случая в ⁽⁴⁾ дисконтинуум D через D_1 . В силу свойств функции ν множеству $R - T$ принадлежат все те и только те точки $\nu\{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_{q_1}}, \dots; F_1^{t_k}, \dots, F_{q_k}^{t_{q_k}}, \dots\}$ дисконтинуума D_1 , для которых почти все верхние индексы $t_1, t_2, \dots, t_k, \dots$ принимают значение 1. Легко проверить в силу этого, что $D_1(R - T)$ есть счетное всюду плотное подмножество дисконтинуума D_1 . Следовательно, множество $E_1 = D_1 \cdot T$ является абсолютным G_δ , отличным от всех абсолютных F_σ -множеств. Каково бы ни было множество M , для которого $E_1 \subseteq M \subseteq T$, мы имеем $M \cdot D_1 = E_1$. Из этого следует, что E_1 есть абсолютное G_δ , не отделимое от $R - T$ никаким абсолютным F_σ -множеством.

Полагая, далее, что Φ есть операция верхнего предела и обозначая в этом случае дисконтинуум D через D_2 , мы, в силу свойств функции ν , видим, что множеству T принадлежат те и только те точки $\nu\{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_{q_1}}, \dots; F_1^{t_k}, \dots, F_{q_k}^{t_{q_k}}, \dots\}$ дисконтинуума D_2 , для которых почти все индексы $t_1, t_2, \dots, t_k, \dots$ принимают значение 0. Из этого, аналогично предыдущему, заключаем, что множество $E_2 = (R - T) \cdot D_2$ есть абсолютное G_δ , не отделимое от T никаким абсолютным F_σ -множеством. Теорема доказана.

Отметим тот частный случай этой теоремы, когда Φ есть A -операция, а T является CA -множеством. Этот частный случай теоремы 2 может рассматриваться как некоторое дополнение к теореме Гуревича (⁽³⁾, стр. 51).

Крымский государственный педагогический институт
им. М. В. Фрунзе

Поступило
3 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. С. Н о в и к о в, Изв. АН СССР, сер. матем., 3, № 1, 35 (1939). ² С. С а к с, Матем. сборн., 7 (49), 373 (1940). ³ В. Я. А р с е н и н, А. А. Л я п у н о в, Усп. матем. наук., 5, в. 5 (39), 45 (1950). ⁴ Я. Л. К р е й н и н, Матем. сборн., 38 (80), в. 2, 129 (1956).

Г. К. ЛЕБЕДЬ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФУНКЦИЙ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ АЛГЕБРАИЧЕСКИМИ МНОГОЧЛЕНАМИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 5 VII 1957)

Пользуясь неравенствами, которые были сформулированы в заметке ⁽¹⁾, и введенными там обозначениями, мы доказываем ряд прямых и обратных теорем теории приближения непрерывных функций алгебраическими многочленами в метрике $L_p(-1, +1)$, $1 \leq p \leq \infty$.

Теорема 1. Пусть m — натуральное число ≥ 1 , $1 \leq p \leq \infty$, $1+s - \frac{1}{p} \geq 0$ и функция $\omega(t)$ удовлетворяет условию A_{α}^{β} , где $\alpha = 0$, $0 \leq \beta^*$. Тогда существует константа $A = A(m, s, \beta)$ такая, что, какова бы ни была функция $f(x)$, определенная на $[-1, +1]$, имеющая $(m-1)$ -ю абсолютно непрерывную производную и интегрируемую в p -й степени производную $f^{(m)}(x)$ порядка m , и каков бы ни был алгебраический многочлен $P_n(x)$, существуют многочлены $P_{n+i}(x)$ ($i = 1, 2, \dots, m$) такие, что имеет место неравенство

$$\left\| \frac{f^{(m-i)}(x) - P_{n+i}(x)}{g^{i+s}(x, n) \omega[g(x, n)]} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq A \left\| \frac{f^{(m)}(x) - P_n(x)}{g^s(x, n) \omega[g(x, n)]} \right\|_{L_p(-1, +1)}$$

$$\left(g(x, t) = \frac{\sqrt{1-x^2}}{t} + \frac{1}{t^2}; n = 1, 2, \dots \right).$$

Теорема 2. Если $f(x)$ имеет на отрезке $[-1, +1]$ m -ю непрерывную производную $f^{(m)}(x)$, удовлетворяющую на $[-1, +1]$ условию квазигладкости

$$\left| f^{(m)}(x_1) + f^{(m)}(x_2) - 2f^{(m)}\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \right| \leq M |x_1 - x_2|,$$

то существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$ такая, что

$$|f(x) - P_n(x)| \leq C(m) M g^m(x, n) \left[g(x, n) + \frac{\ln n}{n^2} \right] \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Так как функция $f(x)$, имеющая ограниченную на $[-1, +1]$ производную, удовлетворяет условию квазигладкости, то теорема 2 является при $m=0$ обобщением соответствующего результата С. М. Никольского ⁽²⁾, правда, с более грубой константой $C(0)$.

* В частности, это условие соблюдается для $\omega(t) = t^{\beta}$ при $\beta \geq 0$.

Теорема 3. Если m -я производная функции $f(x)$, заданной на отрезке $[-1, +1]$, обладает тем свойством, что для нее

$$\| (V\overline{1-x^2})^s f^{(m)}(x) \|_{L_p(-1, +1)} \leq M \quad \left(1-s-\frac{1}{p} \geq 0, p \geq 1\right),$$

то существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$ такая, что

$$\left\| \frac{f(x) - P_n(x)}{g^{m-s}(x, n)} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq M \frac{C(m)}{n^s} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (1)$$

При $m = 1$, $s \leq 0$ эта теорема следует из результата М. К. Потапова ⁽³⁾, но при $s \geq 0$, наоборот, результат М. К. Потапова следует из теоремы 3.

Определение. Будем говорить, что $f(x)$, заданная на отрезке $[-1, +1]$, принадлежит к классу $H_{\omega}^{(r)}(1) L_p$, соответственно к классу $H_{\omega}^{(r)}(2) L_p$ (r — целое ≥ 0 , $1 \leq p \leq \infty$), если выполняются условия:

$$\left\| \frac{f^{(r)}(x V\overline{1-h^2} - h V\overline{1-x^2}) - f^{(r)}(x)}{\omega[h|V\overline{1-x^2} + h^2]} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq M, \quad (*)$$

соответственно

$$\left\| \frac{f^{(r)}(x V\overline{1-h^2} - h V\overline{1-x^2}) + f^{(r)}(x V\overline{1-h^2} + h V\overline{1-x^2}) - 2f^{(r)}(x)}{\omega[h|V\overline{1-x^2} + h^2]} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq M \quad (0 < h \leq 1) \quad (**)$$

для некоторой функции $\omega(t)$, удовлетворяющей условиям теоремы 1.

Теорема 4. Если $f(x) \in H_{\omega}^{(m)}(1) L_p$ или $f(x) \in H_{\omega}^{(m)}(2) L_p$, то существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$, для которой

$$\left\| \frac{f(x) - P_n(x)}{g^m(x, n) \omega[g(x, n)]} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq C(m) M \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (2)$$

Сделаем соответствующее замечание. Пусть на отрезке $[-1, +1]$ задана функция $f(x)$, имеющая на нем непрерывную m -ю производную $f^{(m)}(x)$, удовлетворяющую неравенству (при $C = 1$)

$$|f^{(m)}(x_1) - f^{(m)}(x_2)| \leq C \omega(|x_1 - x_2|) \quad (x_1, x_2 \in [-1, +1]), \quad (3)$$

где $\omega(t) = \sup_{|x_1 - x_2| \leq t} |f^{(m)}(x_1) - f^{(m)}(x_2)|$.

Отсюда легко следует, что имеет место неравенство

$$\left| \frac{f^{(m)}(x V\overline{1-h^2} - h V\overline{1-x^2}) - f^{(m)}(x)}{\omega[h|V\overline{1-x^2} + h^2]} \right| \leq 1 \quad (0 < |h| \leq 1, |x| \leq 1),$$

следовательно, на основании теоремы 4, при $p = \infty$ существует последовательность многочленов $P_n(x)$ таких, что

$$|f(x) - P_n(x)| \leq C(m) g^m(x, n) \omega[g(x, n)], \quad (n = 1, 2, \dots); \quad (4)$$

это неравенство получено впервые А. Ф. Тиманом ⁽⁴⁾.

Пусть $r \geq 0$, $r = \bar{r} + \alpha$, \bar{r} — целое ≥ 0 , $0 < \alpha \leq 1$, $1 \leq p \leq \infty$. По определению (см. ⁽⁵⁾, стр. 261—326) функция $f(x) \in H_p^{(r)}(-1, +1); M$, если она и ее производные до порядка r включительно принадлежат к

$L_p(-1, +1)$ и выполняются неравенства

$$\left(\int_{-1}^{1-h} |\bar{f}^{(\bar{r})}(x+h) - \bar{f}^{(\bar{r})}(x)|^p dx \right)^{1/p} \leq M h^\alpha \quad (0 < \alpha < 1; 0 < h < 2);$$

$$\left(\int_{1-h}^{1+h} |\bar{f}^{(\bar{r})}(x+h) + \bar{f}^{(\bar{r})}(x-h) - 2\bar{f}^{(\bar{r})}(x)|^p dx \right)^{1/p} \leq M h^\alpha \quad (\alpha = 1, 0 < h < 1).$$

Условимся далее, что функция $f(x) \in \bar{H}_p^{(r)} = \bar{H}_p^{(r)}(-1, +1; M)$, если она вместе со своими производными до порядка r включительно принадлежит к $L_p(-1, +1)$ и если для нее выполняется при $0 < \alpha < 1$ неравенство (*), где $\omega(t) = t^\alpha$, а при $\alpha = 1$ — неравенство (**), где $\omega(t) = t$. Между классами $H_p^{(r)}$ и $\bar{H}_p^{(r)}$ имеется тесная связь (см. ниже). При этом при рассмотрении одной и той же функции в L_p и L_∞ функции указанных классов обнаруживают свойства, аналогичные тем известным свойствам (см. (5), стр. 261—326), которые имеют место для функций классов $H_p^{(r)}$, заданных на всей вещественной оси. Однако, несмотря на наличие тесной связи между функциями классов $H_p^{(r)}$ и $\bar{H}_p^{(r)}$, задача аппроксимации функций $f(x) \in H_p^{(r)}$ алгебраическими многочленами полностью еще не разрешена. Отметим, что из теоремы 1 и того факта, что для $f(x) \in H_p^{(\bar{r}+\alpha)}$ существует последовательность алгебраических многочленов такая, что

$$\|f(x) - P_n(x)\|_{L_p(-1, +1)} \leq M \frac{C(\bar{r})}{n^{\bar{r}+\alpha}},$$

легко получается результат М. К. Потапова (3).

Перейдем теперь к обратным теоремам теории приближения функций. Пусть $\omega(t)$ непрерывна на отрезке $[-1, +1]$ и удовлетворяет условиям:

- 1) $\omega(t) \geq 0$, если $t \geq 0$;
- 2) $\omega(t)$ на отрезке $[0, 2]$ не убывает;

$$3) \sum_{h=0}^N \frac{\omega[g(x, a^h)]}{g(x, a^h)} \leq C \frac{\omega[g(x, a^N)]}{g(x, a^N)};$$

$$4) \sum_{h=w+1}^{\infty} \omega[g(x, a^h)] \leq C \omega[g(x, a^{N+1})] \quad (C — некоторая постоянная, не$$

зависящая от x и N) для некоторого натурального числа $a > 1$.

Будем говорить, что $\omega(t)$ удовлетворяет условию (А), если выполнены 1), 2), 3), 4), и условию (В), если выполнены 1), 2), 4).

Теорема 5. Пусть $f(x)$ определена на $[-1, +1]$ и для нее существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$ такая, что выполняется неравенство (4). Пусть, кроме того, $\omega(t)$ удовлетворяет условию (А) или (В). Тогда функция $f(x)$ имеет на $[-1, +1]$ непрерывную производную $f^{(m)}(x)$ порядка m , удовлетворяющую в случае (А) неравенству (3) с некоторой константой C и в случае (В) неравенствам

$$|f^{(m)}(x_1) - f^{(m)}(x_2)| \leq C \omega(|x_1 - x_2|) \ln \frac{2}{|x_1 - x_2|},$$

$$\left| f^{(m)}(x_1) + f^{(m)}(x_2) - 2f^{(m)}\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \right| \leq C \omega(|x_1 - x_2|) \quad (x_1, x_2 \in [-1, +1]).$$

Отметим, что функция $\omega(t) = t^\alpha$ при $0 < \alpha < 1$ удовлетворяет условию (А), при $\alpha = 1$ условию (В). В этом случае мы получаем теоремы В. К. Дзядыка (6)*.

* Эта теорема была получена нами другим методом, независимо от В. К. Дзядыка, и доложена на семинаре по теории приближения функций в Математическом институте им. В. А. Стеклова АН СССР в конце 1956 г.

Теорема 6. Пусть $r + \alpha - \frac{1}{p} > 0$ (r — целое ≥ 0 , $0 < \alpha \leq 1$) и для функции $f(x) \in L_p(-1, +1)$, определенной на $[-1, +1]$, существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$ такая, что

$$\left\| \frac{f(x) - P_n(x)}{g^{r+\alpha}(x, n)} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq M \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (5)$$

Тогда $f(x) \in H_{\infty}^{(r+\alpha-1/p)}(-1, +1; CM)$, где C — некоторая константа.

Теорема 7. Пусть $\alpha - \frac{1}{p} > 0$ и для функции $f(x) \in L_p(-1, +1)$ существует последовательность алгебраических многочленов $P_n(x)$ ($n = 1, 2, \dots$), для которых имеет место неравенство (5). Тогда $f(x) \in \bar{H}_p^{(r+\alpha)}(-1, +1; CM)$, где C — некоторая константа.

Теорема 8. Пусть $m > 0$ целое и $f(x)$ обладает тем свойством, что для нее существует последовательность многочленов $P_n(x)$ такая, что

$$\left\| \frac{f(x) - P_n(x)}{g^{m-s}(x, n)} \right\|_{L_p(-1, +1)} \leq \frac{M}{n^s} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Тогда:

1) если $s \leq 0$, то $f(x) \in H_{\infty}^{(m-1/p)}(-1, +1; CM)$;

2) если $s > 0$, $m - \frac{s}{2} - \frac{1}{p} > 0$, то $f(x) \in H_{\infty}^{(m-s/2-1/p)}(-1, +1; CM)$, где C — некоторая константа.

Отметим некоторые свойства функций рассматриваемых классов.

1) Если $f(x)$ удовлетворяет условию (3), то $f(x) \in H_{\omega}^{(m)}(1) L_{\infty}$. Обратное включение верно для $\omega(t)$, удовлетворяющих условию (A).

2) Если $f(x) \in \bar{H}_{\infty}^{(r)}(r$ — целое $\geq 1)$, то $f(x) \in H_{\infty}^{(r)}(-1, +1; CM)$. Вопрос об обратном включении остается пока открытым.

3) Если $f(x) \in H_{\omega}^{(r)}(2) L_p$ ($\omega(t) = t^{\alpha}$, $0 < \alpha < 1$), то $f(x) \in H_{\omega}^{(r)}(1) L_p$.

4) Если $f(x) \in \bar{H}_p^{(r)}(-1, +1; CM)$, $f(x) \in H_{\infty}^{(r_1)}(-1, +1; CM)$, где $r_1 = r + \alpha - \frac{1}{p}$ ($r + \alpha - \frac{1}{p} > 0$).

Автор приносит благодарность проф. С. М. Никольскому, под руководством которого выполнена эта работа.

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
27 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Лебедь, ДАН, 117, № 4 (1957). ² С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., 10, 295 (1946). ³ М. К. Потапов, ДАН, 111, № 6, 1185 (1956). ⁴ А. Ф. Тиман, ДАН, 78, № 6, 17 (1951). ⁵ С. М. Никольский, Матем. сборн., 33 (75), 2, 261 (1953). ⁶ В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 5, 623 (1956).

Л. Н. СЛОБОДЕЦКИЙ

ПРОСТРАНСТВА С. Л. СОБОЛЕВА ДРОБНОГО ПОРЯДКА И ИХ
ПРИЛОЖЕНИЕ К КРАЕВЫМ ЗАДАЧАМ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ
УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 X 1957)

1. Пусть E_n — n -мерное пространство точек $x = (x_1, \dots, x_n)$; n_1, \dots, n_r — натуральные числа, сумма которых равна n ; $E^{(h)}$ — n_h -мерные пространства точек $x^{(h)} = (x_1^{(h)}, \dots, x_{n_h}^{(h)})$ ($h = 1, 2, \dots, r$). Пусть, далее, $\Omega^{(h)}$ — конечные или бесконечные области $E^{(h)}$ и $Q = \prod_{h=1}^r \Omega^{(h)}$. Определим функциональное пространство $W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)$ для неотрицательного l_h . Пусть сначала l_h — целое число. Будем говорить, что $f(x) \in W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)$, если она имеет квадратично суммируемые по Q обобщенные производные по $x_1^{(h)}, \dots, x_{n_h}^{(h)}$ до порядка l_h . Норму $f(x)$ в $W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)$ положим равной

$$\|f\|_{W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)} = \left\{ \sum_{q \leq l_h} \int_Q |D_{x^{(h)}}^q f|^2 dx \right\}^{1/2}.$$

Пусть теперь $l_h = l'_h + \lambda_h$, где l'_h — целое неотрицательное число, а λ_h — правильная дробь ($0 < \lambda_h < 1$). Будем говорить, что $f(x) \in W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)$,

если $f(x) \in W_{x^{(h)}, 2}^{(l'_h)}(Q)$ и если сходятся все интегралы

$$L_h^2(D_{x^{(h)}}^q f) = \int_{Q^{(h)}} |\Delta(x^{(h)}, y^{(h)}) D_{x^{(h)}}^q f|^2 \frac{dx dy^{(h)}}{|x^{(h)} - y^{(h)}|^{n_h + 2\lambda_h}} \quad (q \leq l'_h),$$

где $Q^{(h)} = Q \times \Omega^{(h)}$ ($x \in Q$, $y^{(h)} \in \Omega^{(h)}$), $\Delta(x^{(h)}, y^{(h)}) f = f(x^{(1)}, \dots, x^{(h-1)}, x^{(h)}, x^{(h+1)}, \dots, x^{(r)}) - f(x^{(1)}, \dots, x^{(h-1)}, y^{(h)}, x^{(h+1)}, \dots, x^{(r)})$, $|x^{(h)} - y^{(h)}| = \left[\sum_{s=1}^{n_h} (x_s^{(h)} - y_s^{(h)})^2 \right]^{1/2}$. При этом положим

$$\|f\|_{W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)} = \left\{ \|f\|_{W_{x^{(h)}, 2}^{(l'_h)}(Q)}^2 + \sum_{q \leq l'_h} L_h^2(D_{x^{(h)}}^q f) \right\}^{1/2}.$$

Предположим теперь, что l_1, \dots, l_r — неотрицательные числа. Мы говорим, что $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(Q)$, если $f(x) \in W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)$ при всех h ($h = 1, 2, \dots, r$). При этом $\|f\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(Q)} = \left\{ \sum_{h=1}^r \|f\|_{W_{x^{(h)}, 2}^{(l_h)}(Q)}^2 \right\}^{1/2}$.

Определение пространств $W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}$ легко обобщается на поверхности вида $\Gamma = S^{(1)} \times \dots \times S^{(r)}$, где $S^{(k)}$ — достаточно гладкая поверхность без края размерности m_k ($1 \leq m_k \leq n_k - 1$), лежащая в $E^{(k)}$. При $l_1 = l_2 = \dots = l_r = l$ пространство $W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(Q)$ мы будем обозначать через $W_2^{(l)}(Q)$. Введенные выше функциональные пространства являются полными гильбертовыми пространствами с надлежащим образом введенным скалярным произведением.

Если $\Omega^{(k)}$ ограничены достаточно гладкими поверхностями, то $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(Q)$ можно продолжить в E_n так, чтобы ее продолжение $f^*(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(E_n)$ и совпадало с $f(x)$ в Q . Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать функции, определенные во всем E_n . Каждому предложению для $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(E_n)$ будет соответствовать предложение для $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(Q)$.

2. Теорема 1. Если $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(E_n)$ и m_1, \dots, m_r — целые неотрицательные числа, удовлетворяющие неравенству

$$\mu_{m_1, \dots, m_r} = 1 - \sum_{k=1}^r \frac{m_k}{l_k} \geq 0,$$

то $f(x)$ имеет обобщенные смешанные производные вида $D_{x^{(1)}}^{m_1} \dots D_{x^{(r)}}^{m_r} f \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_r)}(E_n)$ с $\bar{l}_k = \mu_{m_1, \dots, m_r} l_k$ ($k = 1, 2, \dots, r$).

При этом

$$\|D_{x^{(1)}}^{m_1} \dots D_{x^{(r)}}^{m_r} f\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_r)}(E_n)} \leq C \|f\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(r)}, 2}^{(l_1, \dots, l_r)}(E_n)},$$

где C не зависит от f . (1)

Из этой теоремы вытекает, что при l целом наше пространство $W_2^{(l)}(Q)$ эквивалентно соответствующему пространству С. Л. Соболева.

3. В дальнейшем удобно считать, что $E^{(k)}$ — одномерные пространства.

Теорема 2. Пусть $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(n)}, 2}^{(l_1, \dots, l_n)}(E_n)$; $1 \leq m \leq n-1$; s_{m+1}, \dots, s_n — неотрицательные целые числа, удовлетворяющие неравенству

$$\mu_{s_{m+1}, \dots, s_n} = 1 - \sum_{k=m+1}^n \frac{s_k}{l_k} - \frac{1}{2} \sum_{k=m+1}^n \frac{1}{l_k} > 0. \quad (2)$$

Тогда по любому m -мерному сечению E_m пространства E_n плоскостями $x_k = c_k$ ($k = m+1, \dots, n$) обобщенные производные $D_{x^{(m+1)}}^{s_{m+1}} \dots D_{x^{(n)}}^{s_n} f \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(m)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_m)}(E_m)$ с $\bar{l}_k = \mu_{s_{m+1}, \dots, s_n} l_k$ ($k = 1, 2, \dots, m$). При этом

$$\|D_{x^{(m+1)}}^{s_{m+1}} \dots D_{x^{(n)}}^{s_n} f\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(m)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_m)}(E_m)} \leq C \|f\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(n)}, 2}^{(l_1, \dots, l_n)}(E_n)}, \quad (3)$$

где C не зависит от f и c_k ($k = m+1, \dots, n$).

Обратно, если для каждого s_{m+1}, \dots, s_n , удовлетворяющих неравенству (2), заданы функции $\varphi^{(s_{m+1}, \dots, s_n)}(x') \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(m)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_m)}(E_m)$

$(x' = (x^{(1)}, \dots, x^{(m)}))$, то существует функция $f(x) \in W_{x^{(1)}, \dots, x^{(n)}, 2}^{(l_1, \dots, l_n)}(E_n)$, удовлетворяющая граничным условиям

$$D_{x^{(m+1)}}^{s_{m+1}} \dots D_{x^{(n)}}^{s_n} \bar{f} \Big|_{x_k = c_k, k=m+1, \dots, n} = \varphi^{(s_{m+1}, \dots, s_n)}(x') \quad (4)$$

в смысле сильной сходимости в $W_{x^{(1)}, \dots, x^{(m)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_m)}(E_m)$. При этом

$$\|\bar{f}\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(n)}, 2}^{(l_1, \dots, l_n)}(E_n)} \leq C_1 \sum_s \|\varphi^{(s_{m+1}, \dots, s_n)}(x')\|_{W_{x^{(1)}, \dots, x^{(m)}, 2}^{(\bar{l}_1, \dots, \bar{l}_m)}(E_m)} \quad (5)$$

где C_1 не зависит от $\varphi^{(s_{m+1}, \dots, s_n)}(x')$.

Полученные теоремы имеют многочисленные приложения в теории краевых задач для уравнений в частных производных.

4. Рассмотрим полигармоническое уравнение:

$$\Delta^p u = 0. \quad (6)$$

Пусть D — конечная область E_n с границей $S = \sum_{m=\beta}^{n-1} S_m$, где S_m — $p+1$ раз непрерывно дифференцируемая поверхность размерности m и β — наибольшее m , удовлетворяющая неравенствам

$$\lambda_m = p - \left[\frac{n-m}{2} \right] - 1 \geq 0, \quad 1 \leq m \leq n-1.$$

При этом предполагается, что различные S_m не имеют попарно общих точек. Пусть, далее, v_1, \dots, v_{n-m} — полная система линейно независимых нормалей к S_m . На каждой S_m определим набор функций $\varphi_{j_1, \dots, j_l, m}^{(l)}$ ($m = \beta, \beta+1, \dots, n$; $l = 0, 1, \dots, \lambda_m$; $j_1, \dots, j_l = 1, 2, \dots, n-m$). Требуется найти функцию $u = u(x) = u(x_1, \dots, x_n)$, удовлетворяющую внутри D уравнению (6) и на S_m краевым условиям

$$\frac{\partial^l u}{\partial v_{j_1} \dots \partial v_{j_l}} \Big|_{S_m} = \varphi_{j_1, \dots, j_l, m}^{(l)} \quad (7)$$

хотя бы в смысле слабой сходимости в L_2 по поверхностям, параллельным S_m . Используя результаты С. Л. Соболева (1) и теорему 2, мы получим следующее предположение.

Теорема 3. Для того чтобы задача (6) — (7) была однозначно разрешима в $W_2^{(p)}(D)$, необходимо и достаточно, чтобы $\varphi_{j_1, \dots, j_l, m}^{(l)} \in W_2^{(\mu_l, m)}(S_m)$,

где $\mu_l, m = p - l - \frac{n-m}{2}$. При выполнении этих условий для решения имеет место двухстороннее неравенство

$$\begin{aligned} C_1 \sum_{m=\beta}^{n-1} \sum_{l=0}^{\lambda_m} \sum_{j_1, \dots, j_l=1}^{n-m} \|\varphi_{j_1, \dots, j_l, m}^{(l)}\|_{W_2^{(\mu_l, m)}(S_m)} &\leq \|u\|_{W_2^{(p)}(D)} \leq \\ &\leq C_2 \sum_{m=\beta}^{n-1} \sum_{l=0}^{\lambda_m} \sum_{j_1, \dots, j_l=1}^{n-m} \|\varphi_{j_1, \dots, j_l, m}^{(l)}\|_{W_2^{(\mu_l, m)}(S_m)}, \end{aligned} \quad (8)$$

где C_1 и C_2 — положительные постоянные, зависящие только от D . При этом краевые условия (7) выполняются в смысле сильной сходимости в $W_2^{(\mu_l, m)}$ по параллельным поверхностям.

Аналогичные результаты могут быть получены для краевых задач с неоднородными краевыми условиями для широких классов однородных

эллиптических уравнений и систем, в частности, для сильно эллиптических.

5. В области $D \subset E_n$, ограниченной трижды непрерывно дифференцируемой поверхностью S , ставится краевая задача: найти решение уравнения

$$\Delta u = f(x), \quad (9)$$

удовлетворяющее краевому условию

$$u|_S = \varphi(x). \quad (10)$$

Используя теорему 2 и результаты О. А. Ладыженской ⁽²⁾, докажем:

Теорема 4. Для того чтобы задача (9) — (10) была однозначно разрешима в $W_2^{(2)}(D)$, необходимо и достаточно, чтобы $f(x) \in L_2(D)$ и $\varphi \in W_2^{(1/2)}(S)$. При выполнении этих условий для решения имеет место двусторонняя оценка

$$C_1 [\|f\|_{L_2(D)} + \|\varphi\|_{W_2^{(1/2)}(S)}] \leq \|u\|_{W_2^{(2)}(D)} \leq C_2 [\|f\|_{L_2(D)} + \|\varphi\|_{W_2^{(1/2)}(S)}], \quad (11)$$

где C_1 и C_2 зависят только от D . При этом краевое условие (10) выполняется в смысле сильной сходимости в $W_2^{(1/2)}(S)$.

Аналогичные результаты можно получить для краевой задачи с краевыми условиями типа Неймана и для задачи с косою производной. Все сказанное в этом пункте с надлежащими изменениями распространяется на краевые задачи для неоднородных сильно эллиптических систем.

6. Рассмотрим теперь в $Q = \Omega \times [0, T]$ ($x \in \Omega$, $0 \leq t \leq T$) уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + f(t, x). \quad (12)$$

Поставим для (12) смешанную задачу с начальным и краевым условиями

$$u|_{t=0} = \varphi(x) \quad (x \in \Omega), \quad u|_{\Gamma} = \psi(t, x) \quad (\Gamma = S \times [0, T]). \quad (13)$$

Здесь S — трижды непрерывно дифференцируемая граница Ω .

Используя теорему 2 и результаты О. А. Ладыженской ⁽³⁾, получаем:

Теорема 5. Для того чтобы задача (12) — (13) была однозначно разрешима в $W_{t,x,2}^{(1,2)}(Q)$, необходимо и достаточно, чтобы $f(t, x) \in L_2(Q)$, $\varphi(x) \in W_2^{(1)}(\Omega)$, $\psi(t, x) \in W_{t,x,2}^{(1,1/2)}(\Gamma)$ и чтобы условие согласованности $\varphi(x)|_S = \psi(0, x)$ выполнялось в смысле сильной сходимости в $W_2^{(1/2)}$. При этом для решения имеет место неравенство

$$\begin{aligned} C_1 [\|\varphi\|_{W_2^{(1)}(\Omega)} + \|\psi\|_{W_{t,x,2}^{(1,1/2)}(\Gamma)} + \|f\|_{L_2(Q)}] &\leq \\ &\leq \|u\|_{W_{t,x,2}^{(1,2)}(Q)} \leq C_2 [\|\varphi\|_{W_2^{(1)}(\Omega)} + \|\psi\|_{W_{t,x,2}^{(1,1/2)}(\Gamma)} + \|f\|_{L_2(Q)}], \end{aligned} \quad (14)$$

где C_1 и C_2 зависят только от Q .

Аналогичные результаты получаются для сильно параболических систем.

Ленинградский государственный
педагогический институт

Поступило
11 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Матем. сборн., 2 (44), в. 3, 465 (1937). ² О. А. Ладыженская, Вестн. ЛГУ, № 11 (1955). ³ О. А. Ладыженская, ДАН, 97, № 3 (1954).

СУНЬ ЮН-ШЕН

О НАИЛУЧШЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ КЛАССОВ ФУНКЦИЙ, ПРЕДСТАВИМЫХ В ФОРМЕ СВЕРТКИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 29 VI 1957)

1. Пусть H_p ($1 \leq p < \infty$) есть класс действительных функций $\varphi(t) \in L^p$ с периодом ω , удовлетворяющих условию $\|\varphi\| = \left\{ \int_0^\omega |\varphi(t)|^p dt \right\}^{1/p} \leq 1$, а H_∞ — класс существенно ограниченных измеримых функций $\varphi(t)$ с периодом ω , для которых $\text{ess sup } |\varphi(t)| \leq 1$.

Пусть функция $f(x)$ допускает представление в форме свертки:

$$f(x) = \frac{1}{\omega} \int_0^\omega K(t-x) \varphi(t) dt \quad (\varphi(t) \in H_p), \quad (1)$$

где $K(t)$ — функция с периодом ω , причем в случае $1 < p \leq \infty$ $K(t) \in L^q$ ($\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$), а в случае $p = 1$ $K(t)$ непрерывна. Совокупность всех функций вида (1) будем обозначать через $C(K, H_p)$.

Здесь рассматривается задача о наилучшем приближении класса функций $f(x)$, представимых в форме (1), посредством полиномов по заданной системе Чебышева ⁽¹⁾ непрерывных функций с периодом ω $\{f_k(x)\}$ ($k = 1, 2, \dots, n$); устанавливаются общие формулы для величины

$$M_n^{(p)} = \sup_{\varphi \in H_p} E_n(f)_c, \quad 1 \leq p \leq \infty, \quad (2)$$

где

$$E_n(f)_c = \min_{\alpha_k} \max_{0 \leq x < \omega} \left| f(x) - \sum_{k=1}^n \alpha_k f_k(x) \right|$$

(α_k — действительные числа) есть наилучшее приближение функции $f(x)$ полиномами по системе $\{f_k(x)\}$; исследуются свойства экстремальных функций $f_0(x)$, для которых $E_n(f_0)_c = M_n^{(p)}$, и изучаются зависимости между величиной $M_n^{(p)}$ и наилучшим приближением соответствующего ядра $K(t)$ в метрике L^q .

Для случая $p = \infty$ эта задача изучалась ранее Фаваром ⁽²⁾, Ахиезером и Крейном ⁽³⁾, Надем ⁽⁴⁾, Никольским ⁽⁵⁾ и др.

2. Пусть $0 \leq x_1 < x_2 < \dots < x_{n+1} < \omega$. Положим ⁽⁶⁾

$$M_i = \begin{vmatrix} f_1(x_1) & f_1(x_2) & \dots & f_1(x_{i-1}) & f_1(x_{i+1}) & \dots & f_1(x_{n+1}) \\ f_2(x_1) & f_2(x_2) & \dots & f_2(x_{i-1}) & f_2(x_{i+1}) & \dots & f_2(x_{n+1}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_n(x_1) & f_n(x_2) & \dots & f_n(x_{i-1}) & f_n(x_{i+1}) & \dots & f_n(x_{n+1}) \end{vmatrix},$$

$$M = \sum_{i=1}^{n+1} M_i, \quad a_i = (-1)^i \frac{M_i}{M} \quad (i = 1, 2, \dots, n+1).$$

Через $a_i^{(0)}$ будем обозначать значение a_i при $x_j = x_j^{(0)}$ ($j = 1, 2, \dots, n+1$), а через $\{x_i^{(0)}\}$ — систему точек $0 \leq x_1^{(0)} < x_2^{(0)} < \dots < x_{n+1}^{(0)} < \omega$. В дальнейшем под чебышевским альтернансом функции $f_0(x)$ будем понимать систему точек $\{x_i^{(0)}\}$, в которых разность данной функции и ее полинома наилучшего приближения принимает максимальные значения $E_n(f_0)_c$ с чередующимися знаками.

3. Случай $1 < p \leq \infty$.

Теорема 1. Пусть $K(t) \in L^q \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1 \right)$.

Тогда:

$$1^\circ. M_n^{(p)} = \frac{1}{\omega} \max_{0 \leq x_1 < \dots < x_{n+1} < \omega} \left\{ \int_0^\omega \left| \sum_{i=1}^{n+1} a_i K(t - x_i) \right|^q dt \right\}^{1/q}. \quad (3)$$

2°. Существует функция $f_0(x) \in C(K, H_p)$, для которой $E_n(f_0)_c = M_n^{(p)}$.

3°. Максимум в формуле (3) достигается для тех и только тех систем точек $\{x_i^{(0)}\}$, которые являются чебышевскими альтернансами для некоторой экстремальной функции $f_0(x)$.

Вообще говоря, экстремальная функция $f_0(x)$ не единственна.

В случае $1 < p < \infty$ каждая экстремальная функция $f_0(x)$ определяется единственной функцией $\varphi_0(t) \in H_p$. Для того чтобы при $M_n^{(p)} > 0$ функция $\varphi_0(t) \in H_p$ определяла экстремальную функцию $f_0(t)$, необходимо и достаточно, чтобы существовала система точек $\{x_i^{(0)}\}$ такая, что

$$M_n^{(p)} = \frac{1}{\omega} \left\{ \int_0^\omega \left| \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right|^q dt \right\}^{1/q}$$

и почти всюду

$$\varphi_0(t) = \left\{ \frac{1}{\omega M_n^{(p)}} \right\}^{q-1} \left| \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right|^{q-1} \operatorname{sign} \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right\}$$

на отрезке $0 \leq t \leq \omega$.

Экстремальная функция $f_0(x)$ единственна в том и только в том случае, если все функции

$$\left| \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right| \operatorname{sign} \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right\}$$

совпадают почти всюду на $[0, \omega)$ для всех систем точек $\{x_i^{(0)}\}$, для которых достигается максимум в формуле (3).

В случае $p = \infty$ одна и та же экстремальная функция $f_0(x)$ может определяться различными функциями $\varphi_0(t) \in H_\infty$. Для того чтобы функция $\varphi_0(t) \in H_\infty$ определяла экстремальную функцию $f_0(x)$, необходимо и достаточно, чтобы существовала система точек $\{x_i^{(0)}\}$ такая, что

$$M_n^{(\infty)} = \frac{1}{\omega} \int_0^\omega \left| \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right| dt,$$

$$\varphi_0(t) = \operatorname{sign} \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right\}$$

почти всюду на множестве

$$\mathcal{G} \left\{ t: \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \neq 0 \right\}, \quad \operatorname{mes} \mathcal{G} > 0.$$

Для того чтобы существовала единственная функция $\varphi_0(t) \in H_\infty$, определяющая экстремальную функцию $f_0(x)$, необходимо и достаточно, чтобы все функции

$$\text{sign} \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} a_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right\}$$

совпадали почти всюду на $[0, \omega)$ для всех систем точек $\{x_i^{(0)}\}$, для которых достигается максимум в формуле (3).

В следующих двух теоремах мы предположим, что $K(t) \in L^q[0, 2\pi)$ ($1 \leq q < \infty$); $\varphi(t) \in H_p[0, 2\pi)$ ($\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$); $T_n(t)$ — тригонометрический полином порядка не выше n , а $E_n(f)_c = \min_{T_{n-1}} \|f(x) - T_{n-1}(x)\|_c$, где $f(x)$ — любая непрерывная функция с периодом 2π .

Теорема 2. Пусть $K(t) \in L^q[0, 2\pi)$ ($1 \leq q < \infty$) и

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K(t-x) \varphi(t) dt, \quad (4)$$

где $\varphi(t) \in H_p[0, 2\pi)$.

Тогда

$$\sup_{\varphi \in H_p} E_n(f)_c \leq \frac{1}{\pi} \min_{T_{n-1}} \left\{ \int_0^{2\pi} |K(t) - T_{n-1}(t)|^q dt \right\}^{1/q}, \quad (5)$$

где $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$.

Если $1 < p < \infty$, то для того, чтобы неравенство (5) обращалось в равенство, необходимо и достаточно, чтобы существовала система точек $0 \leq x_1^{(0)} < \dots < x_{2n}^{(0)} < 2\pi$ такая, что:

$$1^\circ. \quad \sup_{\varphi \in H_p} E_n(f)_c = \frac{1}{\pi} \left\{ \int_0^{2\pi} \left| \sum_{i=1}^{2n} \tilde{a}_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right|^q dt \right\}^{1/q}, \quad (6)$$

где

$$\tilde{a}_i^{(0)} = (-1)^i \frac{Q_i^{(0)}}{Q^{(0)}}, \quad Q^{(0)} = \sum_{i=1}^{2n} Q_i^{(0)}, \quad Q_i^{(0)} = \prod \sin \frac{x_p^{(0)} - x_q^{(0)}}{2}, \quad (7)$$

$$2n \geq p > q \geq 1, \quad p, q \neq i, \quad i = 1, 2, \dots, 2n.$$

$$2^\circ. \quad \text{sign} \{K_n(t - x_i^{(0)})\} \cdot \text{sign} \{K_n^*(t - x_{i+1}^{(0)})\} \leq 0$$

почти всюду на отрезке $0 \leq t \leq 2\pi$, $i = 1, 2, \dots, 2n - 1$.

3°. Все функции $|K_n(t - x_i^{(0)})|$ пропорциональны на отрезке $0 \leq t \leq 2\pi$, $i = 1, 2, \dots, 2n$, где $K_n(t) = K(t) - T_{n-1}^*(t)$, а $T_{n-1}^*(t)$ — полином наилучшего приближения функции $K(t)$ порядка $n - 1$ в L^q .

Если же $p = \infty$, то для обращения (5) в равенство необходимо, чтобы существовала система точек $0 \leq x_1^{(0)} < x_2^{(0)} < \dots < \dots < x_{2n}^{(0)} < 2\pi$ такая, что:

$$1^\circ. \quad \sup_{\varphi \in H_\infty} E_n(f)_c = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \left| \sum_{i=1}^{2n} \tilde{a}_i^{(0)} K(t - x_i^{(0)}) \right| dt. \quad (8)$$

$$2^\circ. \quad \text{sign} \{K_n(t - x_i^{(0)})\} \cdot \text{sign} \{K_n(t - x_{i+1}^{(0)})\} \leq 0$$

почти всюду на отрезке $0 \leq t \leq 2\pi$, $i = 1, 2, \dots, 2n-1$, где $K_n(t) = K(t) - T_{n-1}^*(t)$, а $T_{n-1}^*(t)$ — любой полином наилучшего приближения в среднем функции $K(t)$ порядка $n-1$.

Если эти условия удовлетворены для некоторого тригонометрического полинома $T_{n-1}^*(t)$ наилучшего приближения в среднем функции $K(t)$ порядка $n-1$, то (5) обращается в равенство (5).

Теорема 3. Если $K(t) \in L$, $K(t+2\pi) = K(t)$, $\varphi(t)$ — любая непрерывная функция с периодом 2π ,

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} K(t-x) \varphi(t) dt, \quad (9)$$

то

$$E_n(f)_c \leq \frac{1}{\pi} \left\{ \max_{0 \leq x_1 < \dots < x_{2n} < 2\pi} \int_0^{2\pi} \left| \sum_{i=1}^{2n} \tilde{a}_i K(t-x_i) \right| dt \right\} E_n(\varphi)_c, \quad (10)$$

где \tilde{a}_i — функция от параметров x_j ($1 \leq j \leq 2n$, $j \neq i$), определенная (7).

Неравенство (10) улучшить нельзя.

Следствие. Пусть $f(x)$ — периодическая функция с периодом 2π , имеющая непрерывную r -ю производную $f^{(r)}(x)$; тогда

$$E_n(f)_c \leq \frac{K_r}{n^r} E_n(f^{(r)})_c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (11)$$

Если же сопряженная функция $\tilde{f}(x)$ имеет непрерывную r -ю производную $\tilde{f}^{(r)}(x)$, то

$$E_n(f)_c \leq \frac{\tilde{K}_r}{n^r} E_n^*(\tilde{f}^{(r)})_c, \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

Здесь K_r , \tilde{K}_r — константы Фавара (^{3,7}). Константы улучшить нельзя.

4. Рассмотрим теперь случай $p=1$, $K(t) \in C[0, \omega]$. Пусть H_V — класс функций $g(t)$ с ограниченным изменением на $[0, \omega]$ с нормой $\|g\|_V = \int_0^\omega |dg| \leq 1$. Положим

$$F(x) = \frac{1}{\omega} \int_0^\omega K(t-x) dg(t). \quad (13)$$

Теорема 4. Если $K(t) \in C[0, \omega]$, то

$$M_n^{(1)} = \max_{g \in H_V} E_n(F)_c = \frac{1}{\omega} E_n(K)_c. \quad (14)$$

Эта работа выполнена под руководством С. Б. Стечкина, которому я выражаю глубокую благодарность.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Ахизер, Лекции по теории аппроксимаций, М.—Л., 1947. ² J. Favard, Bull. des Sci. Math., **61**, 209, 243 (1937). ³ А. И. Ахизер, М. Г. Крейн, ДАН, **15**, 107 (1937). ⁴ B. Nagy, Ber. d. Math.-phys. Kl. Akad. d. Wiss. Leipzig, **90**, 103 (1938). ⁵ С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **10**, 207 (1946). ⁶ Е. Я. Ремез, Общие вычислительные методы чебышевского приближения, 1957. ⁷ С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 197 (1956).

Г. С. ХОВАНСКИЙ

ФОРМЫ ЗАВИСИМОСТЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НОМОГРАММ С ОРИЕНТИРОВАННЫМ ТРАНСПАРАНТОМ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 28 VI 1957)

В работах ^(1,2) нами были найдены некоторые формы зависимостей, номограммы с ориентированным транспарантом для которых обладают дополнительными возможностями для преобразования. Теперь мы приведем другие формы, обладающие аналогичными свойствами. Предполагается, что транспарант несет только шкалы, немые шкалы или фиксированные точки.

1. Форма

$$f_{12} + g_{12}g_{34} + f_{34} = 0 \quad (1)$$

(f_{12} , g_{12} , g_{34} , f_{34} — сокращенные обозначения функций $f_{12}(\alpha_1, \alpha_2)$, $g_{12}(\alpha_1, \alpha_2)$, $g_{34}(\alpha_3, \alpha_4)$, $f_{34}(\alpha_3, \alpha_4)$) получается в результате исключения вспомогательного переменного β из системы уравнений

$$f_{12} + f_{34} = -\beta, \quad \lg g_{12} + \lg g_{34} = \lg \beta,$$

которая может быть представлена номограммой с ориентированным транспарантом. Благодаря наличию на транспаранте двух несовпадающих фиксированных точек представляется возможным разведение семейств линий в любом из двух бинарных полей (α_1, α_2) или (α_3, α_4) неподвижной плоскости. В уравнения элементов номограммы можно ввести дополнительно 9 параметров. Для этого запишем уравнение (1) в виде

$$\begin{vmatrix} 0 & f_{12} & 1 \\ 1 & g_{12} & 1 \\ \frac{g_{34}}{1+g_{34}} & \frac{-f_{34}}{1+g_{34}} & 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (2)$$

умножим уравнение (2) на числовой определитель

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \neq 0, \quad (3)$$

а затем разложим получившийся определитель по элементам третьей строки. В результате получится уравнение, имеющее вид (1), но содержащее 9 параметров, из которых существенными являются 8 параметров. Важными частными случаями формы (1) являются зависимости:

$$\begin{vmatrix} f_1 & g_1 & 1 \\ f_2 & g_2 & 1 \\ f_{34} & g_{34} & 1 \end{vmatrix} = 0, \quad f_1 = \frac{f_2 + f_{34}}{g_2 + g_{34}},$$

$$f_1 f_2 f_{34} + (f_1 + f_2) g_{34} + h_{34} = 0, \quad f_1 f_{34} + f_2 f_{34} + h_{34} = 0,$$

представимые также номограммами из выравненных точек. Новым ценным свойством номограмм с ориентированным транспарантом для этих зависимостей является возможность разъединения семейств линий в бинарных полях и более широкие возможности для преобразования.

2. Форма

$$\begin{vmatrix} f_{12} & g_{12} & 1 \\ f_{34} & g_{34} & 1 \\ f_{56} & g_{56} & 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

представимая номограммой из выравненных точек, может быть получена путем исключения вспомогательных переменных β , γ и δ из системы уравнений

$$f_{12} - \beta = f_{34} - \gamma = f_{56} - \delta, \quad \lg g_{12} - \lg \beta = \lg g_{34} - \lg \gamma = \lg g_{56} - \lg \delta,$$

допускающей построение номограммы с ориентированным транспарантом. Умножив уравнение (4) на числовой определитель (3), снова получим уравнение типа (4). Таким путем можно ввести в уравнение элементов номограммы 9 дополнительных параметров. Преимущество номограммы с ориентированным транспарантом для зависимости (4) состоит в больших возможностях для преобразования.

3. Система уравнений

$$f_{12} - f_7 = f_{34} - f_8, \quad g_{12} - g_7 = g_{34} - g_8 = g_{56} \quad (5)$$

допускает введение в уравнение поля (α_5, α_6) одной произвольной функции, так как уравнения (5) можно записать в виде

$$f_{12} - f_7 = f_{34} - f_8 = T_{56} - \beta, \quad g_{12} - g_7 = g_{34} - g_8 = g_{56} - 0,$$

где T_{56} — произвольная функция, β — вспомогательное переменное.

Исключая из уравнений (5) переменные α_7 и α_8 , получим форму

$$f_{12} + \Phi(g_{56} - g_{12}) = f_{34} + F(g_{56} - g_{34}).$$

Важные частные случаи:

$$f_{12} + \Phi\left(\frac{\psi_{56}}{\psi_{12}}\right) = f_{34} + F\left(\frac{\psi_{56}}{\psi_{34}}\right), \quad \psi_{56} = \frac{f_{12} + f_{34}}{\psi_{12} + \psi_{34}}.$$

Последняя зависимость, являющаяся обобщением формы пятого номографического порядка с двумя бинарными полями $\psi_5 = \frac{f_{12} + f_{34}}{\psi_{12} + \psi_{34}}$, имеет дополнительные возможности для преобразования изображающей ее номограммы, так как может быть записана в виде

$$\frac{a_{12}\psi_{56} + a_{13}}{a_{22}\psi_{56} + a_{23}} = \frac{(a_{11} + a_{12}f_{12} + a_{13}\psi_{12}) + (-a_{11} + a_{12}f_{34} + a_{13}\psi_{34})}{(a_{21} + a_{22}f_{12} + a_{23}\psi_{12}) + (-a_{21} + a_{22}f_{34} + a_{23}\psi_{34})},$$

где $a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{21}, a_{22}, a_{23}$ — параметры.

Исключая из уравнений (5) переменные α_2 и α_8 и изменяя индексы, получим форму

$$f_2 + f_{34} = F(\alpha_1, g_2 + g_{56}) + \Phi(g_{34} - g_{56}).$$

Важные частные случаи:

$$f_2 + f_{34} = F(\alpha_1, \psi_2\psi_{56}) + \Phi\left(\frac{\psi_{34}}{\psi_{56}}\right), \quad \psi_{56} = \frac{f_2 + \psi_{34}}{f_2 + f_{34}}.$$

Исключая из уравнений (5) переменные α_2 и α_4 и изменяя индексы, получим форму

$$F(\alpha_1, g_2 + g_{56}) - f_2 = \Phi(\alpha_3, g_4 + g_{56}) - f_4.$$

Важные частные случаи:

$$F(\alpha_1, \psi_2 \psi_{56}) - f_2 = \Phi(\alpha_3, \psi_4 \psi_{56}) - f_4, \quad \psi_{56} = \frac{f_2 - f_4}{\psi_2 f_1 - \psi_4 f_3}.$$

4. Система уравнений

$$f_{12} - f_7 = f_{56}, \quad g_{12} - g_7 = g_{34} \quad (6)$$

допускает введение в уравнений полей (α_3, α_4) и (α_5, α_6) по одной произвольной функции, так как может быть записана в виде

$$f_{12} - f_7 = T_{34} - \beta = f_{56} - 0, \quad g_{12} - g_7 = g_{34} - 0 = T_{56} - \gamma,$$

где T_{34} и T_{56} — произвольные функции, β и γ — вспомогательные переменные.

Исключая из уравнений (6) переменное α_7 , получим форму

$$f_{56} = f_{12} + F(g_{12} - g_{34}).$$

Важные частные случаи:

$$f_{56} = f_{12} + F\left(\frac{\psi_{12}}{\psi_{34}}\right), \quad f_{12} + \psi_{12} \psi_{34} + f_{56} = 0.$$

Последняя зависимость является обобщением формы Коши с бинарным полем $f_{12} + \psi_{12} \psi_3 + f_4 = 0$.

Исключая из уравнений (6) переменное α_2 и изменяя индексы, получим форму

$$f_1 = F(f_2 + f_{56}, g_2 + g_{34}).$$

Важные частные случаи:

$$f_1 = F(\varphi_2 \varphi_{56}, \psi_2 \psi_{34}), \quad f_1 = F(f_2 + f_{56}, \psi_2 \psi_{34}),$$

$$f_1 = \frac{f_2 + f_{56}}{g_2 + g_{34}}, \quad f_1 = \varphi_2 \varphi_{56} + \psi_2 \psi_{34}.$$

5. Форма $f_{56} = f_{12} + f_{34}$ допускает введение в уравнения полей (α_1, α_2) , (α_3, α_4) , (α_5, α_6) номограммы по одной произвольной функции, так как может быть записана в виде

$$(f_{12} + T_{12}) - \beta = T_{34} - \gamma = f_{56} - 0, \quad T_{12} - \beta = f_{34} - 0 = T_{56} - \delta, \quad (7)$$

где T_{12} , T_{34} , T_{56} — произвольные функции; β , γ , δ — вспомогательные переменные. Уравнения (7) открывают новый путь построения номограмм с треугольным транспарантом⁽³⁾.

Если допустить применение прозрачного транспаранта, то получим аналогичные формы, содержащие 9 переменных. Так, например, форма

$$g_{12} - F(\alpha_7, f_{12} - f_{56} + f_9) = g_{34} - \Phi(\alpha_8, f_{34} - f_{56} + f_9) \quad (8)$$

и ее частные случаи

$$g_{12} - F\left(\alpha_7, \frac{\varphi_{12}\varphi_9}{\varphi_{56}}\right) = g_{34} - \Phi\left(\alpha_8, \frac{\varphi_{34}\varphi_9}{\varphi_{56}}\right), \quad \frac{\varphi_{56}}{\varphi_9} = \frac{\varphi_7\varphi_{12} - \varphi_8\varphi_{34}}{g_{12} - g_{34}}$$

допускают введение одной произвольной функции в уравнения поля (α_5, α_6) . Форма

$$\alpha_7 = F(f_{12} - f_{56} + f_9, g_{12} - g_{34} + g_8) \quad (9)$$

и ее частные случаи

$$\alpha_7 = F\left(\frac{\varphi_{12}\varphi_9}{\varphi_{56}}, \frac{\psi_{12}\psi_8}{\psi_{34}}\right), \quad \alpha_7 = F\left(f_{12} - f_{56} + f_9, \frac{\psi_{12}\psi_8}{\psi_{34}}\right),$$

$$f_7 = \frac{f_{12} - f_{56} + f_9}{g_{12} - g_{34} + g_8}, \quad f_7 = \frac{\varphi_{12}\varphi_9}{\varphi_{56}} + \frac{\psi_{12}\psi_8}{\psi_{34}},$$

$$f_7 + f_{56} - f_9 = f_{12} + \psi_{12} \frac{\psi_8}{\psi_{34}}$$

допускают введение двух произвольных функций (одной в уравнения поля (α_3, α_4) и одной в уравнения поля (α_5, α_6)). И, наконец, форма

$$f_{12} + f_{34} + f_{56} = f_7 + f_8 + f_9 \quad (10)$$

допускает введение трех произвольных функций.

Формы (8), (9) и (10) являются обобщением форм зависимостей с шестью переменными, рассмотренных в пп. 3, 4 и 5.

Вычислительный центр
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. С. Хованский, Вычислительная математика и вычислительная техника, сборн. 2, Изд. АН СССР, 1955. ² Г. С. Хованский, Тр. 3-го Всесоюз. матем. съезда, 2, 1956, стр. 143. ³ Г. С. Хованский, Сборн. Вычислительная математика, 2, Изд. АН СССР, 1957, стр. 160.

Е. М. МИНСКИЙ

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 21 VI 1957)

Основной особенностью фильтрационных движений является их статистический характер. Изучаются не движения отдельных струек жидкости, проходящих по отдельным поровым каналам, а движение, осредненное по поперечному сечению потока. При переходе от истинных движений, происходящих в отдельных порах, к осредненному фильтрационному движению предполагается, что жидкость как бы занимает все пространство, включая и твердый скелет и поровое пространство. Впервые попытку отчетливо применить статистические методы к исследованию фильтрации предпринял Шейдеггер ^(1,2). Однако предлагаемые им методы очень сложны, а рассматриваемая схема не вполне соответствует изучаемому процессу. Более простые результаты можно получить, применив к исследованию фильтрационных движений хорошо разработанный аппарат теории турбулентности.

Пористая среда состоит из частиц разнообразных размеров и форм. Между частицами имеются пустоты, по которым и проходят отдельные струйки жидкости. Основной характеристикой, определяющей распределение скоростей по отдельным струйкам жидкости, является кривая распределения пустот в поперечном сечении пористой среды по их размерам. Каждая отдельная струйка подчиняется обычным уравнениям Навье — Стокса и течет со скоростью, единственным образом определяемой этими уравнениями и граничными условиями. Различия в характеристиках отдельных струек определяются только размерами и формой поровых пустот.

Средние скорости не подчиняются уравнениям Навье — Стокса, и для их определения должны быть выведены иные уравнения. Рассмотрим поперечное сечение пористой среды, которое пройдет по значительному количеству частиц, формирующих среду, и пересечет многочисленные струйки жидкости. Каждая отдельная струйка получит в сечении свои размеры и форму и свою скорость. Эти скорости называются местными.

Скорость, осредненная по всему поперечному сечению S , включающему площадь сечения и жидких струек и скелета, называется фильтрационной. Суммарная площадь всех струек равна

$$S_0 = \sum_{i=1}^N s_i = nS \quad (1)$$

где N — число струек в сечении, по которому производится осреднение, s_i — площадь поперечного сечения отдельной струйки, n — коэффициент просветности, $n < 1$.

Среднее значение любой функции φ определяется формулой

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{S} \int_S \varphi dS. \quad (2)$$

Для скоростей, не равных нулю только в сечениях отдельных струек, получим

$$\bar{\varphi} = n \frac{\sum \varphi_i s_i}{\sum s_i} \quad (3)$$

Представив сечение каждой струйки как круг такой же площади и предполагая, что существует непрерывное распределение отверстий по их размерам, в пределе получим

$$\bar{\varphi} = n \frac{\int_0^{\infty} \varphi(r) f(r) r^2 dr}{\int_0^{\infty} f(r) r^2 dr}, \quad (4)$$

где $f(r)$ — функция распределения отверстий по их размерам; r — радиус отверстия.

Средняя (фильтрационная) скорость, равная отношению суммарного расхода жидкости (дебита) к площади поперечного сечения потока, выражается формулой

$$\bar{u} = n \frac{\sum u_i s_i}{\sum s_i} = n \frac{\int_0^{\infty} u(r) f(r) r^2 dr}{\int_0^{\infty} f(r) r^2 dr}. \quad (5)$$

Будем предполагать, что местные скорости подчиняются уравнению Навье — Стокса, интеграл которого для прямолинейной струйки можно записать:

$$u = - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\alpha r^2}{\mu}, \quad (6)$$

где α — коэффициент формы поперечного сечения канала ($\alpha = 1/8$ для круглого канала), $\partial p / \partial x$ — градиент давления, μ — вязкость. Средняя скорость по (5) равна

$$\bar{u} = - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\alpha}{\mu} n \frac{\int_0^{\infty} f(r) r^4 dr}{\int_0^{\infty} f(r) r^2 dr}. \quad (7)$$

Сравнивая с обычным уравнением Дарси, получим выражение для коэффициента проницаемости k :

$$k = \alpha n \frac{\int_0^{\infty} f(r) r^4 dr}{\int_0^{\infty} f(r) r^2 dr}. \quad (8)$$

Входящее в это равенство отношение двух интегралов, имеющее размерность квадрата линейного размера, может быть принято в качестве квадрата некоторого эффективного поперечного размера среднего порового канала l_0 .

Эта формула обобщает аналогичную формулу, предложенную Л. С. Лейбензоном ⁽³⁾ и позднее использованную М. Д. Миллионщиковым. В формулу Лейбензона вместо просветности n введена равная ее средней величине пористость.

Переходя к составлению уравнений осредненного движения, будем исходить из обычных уравнений движения в форме

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_i u_j}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}, \quad (9)$$

где u_i — составляющая местной скорости по оси x_i ; τ_{ij} — напряжение; ρ — плотность; t — время.

Для получения уравнений, связывающих не местные скорости u_i , а их осредненные значения, необходимо осреднить систему (9) по плоскостям, перпендикулярным к направлению осей. Аналогичная операция производится в теории турбулентности для получения осредненных уравнений движения (уравнений Рейнольдса). Отличие заключается в том, что здесь каждое уравнение системы приходится осреднять по своей плоскости, а в теории турбулентности все уравнения системы осредняются одинаково.

Необходимо сделать предположение о независимости осредняемых величин от выбора направления плоскости осреднения, выполняемое, если предполагается случайное распределение частиц, образующих пористую среду, а потому и случайное распределение местных скоростей.

Предполагается, что каждая местная скорость u может быть представлена как сумма среднего значения \bar{u} и пульсационного отклонения u' .

В результате осреднения получим:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \bar{u}_i \bar{u}_j}{\partial x_j} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \bar{\tau}_{ij}}{\partial x_j}. \quad (10)$$

Уравнение (10) отличается от (9) дополнительным тензором

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \overline{u'_i u'_j}}{\partial x_j},$$

являющимся результатом неравномерности распределения истинных скоростей по поперечному сечению фильтрационного потока. Этот тензор аналогичен тензору турбулентных напряжений и дает некоторое дополнительное сопротивление, свойственное движению в пористых средах.

В правой части (10) стоит тензор осредненных напряжений $\bar{\tau}_{ij}$. Для перехода от тензора осредненных напряжений к скоростям применим обобщенную гипотезу Дарси, утверждающую пропорциональность этого тензора и составляющих фильтрационной скорости:

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \bar{\tau}_{ij}}{\partial x_j} = -\frac{\mu}{k_i} \bar{u}_i, \quad (11)$$

где k_i — коэффициент проницаемости, имеющий размерность площади.

Происхождение закона Дарси следует искать в осреднении движения многих струек жидкости, имеющих длину порядка Δx , сравнимую с размерами частиц, формирующих пористую среду. На этой длине форма струйки меняется незначительно, и перепад давлений на ее длине удовлетворяет формуле (6), которая строго верна для прямолинейной трубки. Для трубки любой другой формы она верна в пренебрежении влиянием инерции, так как учитывает сопротивление, определяемое только вязким трением.

Полученная система (10) незамкнута, так как в нее входит тензор дополнительных сопротивлений инерционного происхождения. Для замыкания системы должны быть введены те или иные условия.

Тензор дополнительных сопротивлений представляет собой совокупность производных от осредненных значений произведений пульсацион-

ных скоростей $\overline{u'_i}, \overline{u'_j}$. Как известно, среднее значение такого произведения называется моментом корреляции и характеризует степень статистической связи между изменяющимися величинами u'_i и u'_j . Из условия случайности распределения характеристик пористой среды следует, что корреляция между проекциями скорости u на различные оси должна быть исчезающе мала, т. е. $\overline{u'_i}, \overline{u'_j} = 0$, если $i \neq j$. Тогда только три диагональных члена тензора будут отличны от нуля.

Для изотропной пористой среды можно принять, что пульсационные составляющие не зависят от выбора координатных осей. Тогда вместо (10) получим в обычных обозначениях три уравнения вида

$$\frac{D\overline{u}}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{\rho} + \overline{u'^2} \right) - \frac{\mu}{k_x} \overline{u}. \quad (12)$$

Пренебрегая инерционными составляющими и пользуясь уравнением неразрывности, получим уравнение Лапласа относительно суммы статистического давления и скоростного напора пульсационных скоростей. Таким образом, для рассматриваемого случая справедливы результаты обычной теории фильтрации, но они должны быть исправлены на величину $\overline{u'^2}$. Для одномерной задачи имеем

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\mu}{k} \overline{u} + \rho \frac{\partial \overline{u'^2}}{\partial x}.$$

Интегрируя, получим, что величина $\overline{u'^2}$ изменяется вдоль фильтрационного потока даже в том случае, если средняя его скорость не меняется.

Косвенное подтверждение этого результата для одномерной задачи получено Д. И. Лейпунской и Я. А. Пруслиным⁽⁴⁾.

Для замыкания системы можно ввести основанное на теории размерности предположение

$$\frac{\partial \overline{u'^2}_i}{\partial x_i} = \frac{\overline{u'^2}}{l_i}, \quad (13)$$

где l_i — новая геометрическая характеристика пористой среды. Система (12) — (13) замкнута, но содержит в себе две тройки геометрических параметров k_x, k_y, k_z и l_x, l_y, l_z , которые должны быть определены из эксперимента.

Уравнения типа (12) и (13) для одномерного течения получены ранее^(5,6) и применяются для исследования фильтрации жидкостей и газов при нелинейном режиме сопротивления. Справедливость этого уравнения доказана многочисленными экспериментальными данными.

Важно отметить, что в эти уравнения сопротивление инерционного происхождения входит наряду, а не вместо обычных инерционных составляющих: $D\overline{u}_i/dt$.

Введение геометрических параметров l_x, l_y, l_z или для одномерного движения одного параметра l , определяемых эмпирически, аналогично основной гипотезе Прандтля, лежащей во всех полуэмпирических теориях турбулентности. Величина l аналогична прандтлевскому пути смешения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природного газа

Поступило
10 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. E. Scheidegger, J. Appl. Phys., 25, № 8 (1954). ² A. E. Scheidegger, Canad. J. Phys., 34, № 7 (1956). ³ Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористых средах, 1947. ⁴ Д. И. Лейпунская Я. А. Пруслин, Тезисы докладов на Всесоюзной изотопной конференции АН СССР, стр. 166, 1957. ⁵ Е. М. Минский, ДАН, 78, № 3 (1951). ⁶ Е. М. Минский, ДАН, 103, № 3 (1955).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. В. МАСЛЕННИКОВ

ОБ ОБЩЕЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕНИЯ НЕЙТРОНОВ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 13 VIII 1957)

Состояние нейтрона в теории замедления определяется заданием соответствующей фазовой точки $Q = (\mathbf{r}, \vec{\Omega}, u)$, где \mathbf{r} — пространственная координата нейтрона; $\mathbf{r} \in G$; G — связная область трехмерного пространства R_3 , в которой протекает рассматриваемый процесс. Дополнение G до всего пространства занято черными телами*. $\vec{\Omega} = |\mathbf{V}|^{-1}\mathbf{V}$, где \mathbf{V} — скорость нейтрона; $\vec{\Omega} \in S$; S — единичная сфера трехмерного пространства. Летаргия $u = -\ln \frac{|\mathbf{V}|^2}{2E_0}$; $E_0 = \sup \frac{|\mathbf{V}|^2}{2}$, где \sup берется по всем нейтронам; $u \in U_1 = [0, \infty)$. Таким образом, $Q \in H = G \times S \times U_1$. Замедление происходит на ядрах различных сортов, произвольным образом заполняющих G . Здесь ради простоты предположено, что G распадается на части, каждая из которых содержит ядра одной и той же массы: $M = M(\mathbf{r})$ (масса нейтрона принята за единицу). Если $l_s(\mathbf{r}, u)$, $l_c(\mathbf{r}, u)$ — полные средние свободные пробеги рассеяния и поглощения, то пусть $\beta(\mathbf{r}, u) = l_s^{-1}(\mathbf{r}, u) + l_c^{-1}(\mathbf{r}, u)$ и $h(\mathbf{r}, u) = \beta^{-1}(\mathbf{r}, u) l_s^{-1}(\mathbf{r}, u)$. Тогда фазовая плотность соударений нейтронов $\psi(Q)$ удовлетворяет интегральному уравнению

$$\psi(Q) = \hat{A}\psi(Q) + T(Q); \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \hat{A}F(Q) = \beta(\mathbf{r}, u) \int_0^{|\mathbf{r}-\vec{\rho}_0|} \exp\left[-\int_0^\rho \beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\vec{\Omega}, u) d\rho'\right] d\rho \times \\ \times \int_S d\vec{\Omega}' \int_0^u h(\mathbf{r}-\rho\vec{\Omega}, u') g(\mathbf{r}-\rho\vec{\Omega}, \vec{\Omega}\vec{\Omega}', u', u) F(\mathbf{r}-\rho\vec{\Omega}, \vec{\Omega}', u') du'. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\vec{\rho}_0 = \vec{\rho}_0(\mathbf{r}, \vec{\Omega}) = \mathbf{r} - t\vec{\Omega} \in \bar{G} \setminus G$; t — расстояние от \mathbf{r} до границы $\bar{G} \setminus G$ области G в направлении $-\vec{\Omega}$; $t = \inf t'$, $\mathbf{r} - t'\vec{\Omega} \in \bar{G}$; $g(\mathbf{r}, \mu, u', u)$ — индикатриса рассеяния на угол $\arccos \mu$ с изменением летаргии от значения u' до значения u .

Свободный член уравнения (1) определяется краевыми условиями и распределением источников:

$$\begin{aligned} T(Q) = \beta(\mathbf{r}, u) \int_0^{|\mathbf{r}-\vec{\rho}_0|} \exp\left[-\int_0^\rho \beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\vec{\Omega}, u) d\rho'\right] S(\mathbf{r}-\rho\vec{\Omega}, \vec{\Omega}, u) d\rho + \\ + |\mathbf{V}(u)| \beta(\mathbf{r}, u) B(\vec{\rho}_0, \vec{\Omega}, u) \exp\left[-\int_0^{|\mathbf{r}-\vec{\rho}_0|} \beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\vec{\Omega}, u) d\rho'\right]. \end{aligned} \quad (3)$$

* Если G выпукло, то «черным телом» может быть вакуум.

$B(\vec{\rho}_0, \vec{\Omega}, u)$ — фазовая плотность нейтронов в граничной точке $\vec{\rho}_0 \in \bar{G} \setminus G$. Функция B определена для всех $u > 0$, $\vec{\rho}_0 \in \bar{G} \setminus G$ и тех $\vec{\Omega}$, которые соответствуют направлению от $\vec{\rho}_0$ внутрь G ; $S(Q)$ — фазовая мощность источников; $Q \in H$.

Пусть $H(\bar{u})$ — часть H , на которой $u \in [0, \bar{u})$ и $K(\gamma)$ — множество всех измеримых на H функций $F(Q)$ таких, что $\exp(-\gamma|\mathbf{r}|)F(Q)$ ограничено на всяком $H(\bar{u})$, $\bar{u} < \infty$. Положим $\alpha(\mathbf{r}) = \frac{(M(\mathbf{r})+1)^2}{4M(\mathbf{r})}$ и $\omega_+ = \sup_{Q \in H} \omega(Q)$, $\omega_- = \inf_{Q \in H} \omega(Q)$ для всякой $\omega(Q)$, определенной на H .

Изучение уравнения (1) ведется в следующих предположениях:

1. $\beta(\mathbf{r}, u) \in K(0)$; $h(\mathbf{r}, u) \in K(0)$; $M(\mathbf{r}) \in K(0)$, $M_+ < \infty$.

2. $0 < \beta_- \leq \beta_+ < \infty$.

3. Первичное излучение имеет летаргию u не больше $u_0 \in (0, \infty]$.

4. $S(Q) \in K(\delta)$, $\delta \in [0, \beta_-)$, причем $S^+ = \sup_{Q \in H} S(Q) e^{-\delta|\mathbf{r}|} < \infty$.

5. $B(\vec{\rho}_0, \vec{\Omega}, u) \leq B^+ e^{\delta|\vec{\rho}_0|}$, $B^+ = \text{const}$.

Предположение $\beta_- > 0$ означает, что рассматриваются области G , не содержащие пустых полостей.

Индикатриса $g(\mathbf{r}, \mu, u', u)$ однозначно определяется законом однократного рассеяния и может быть записана, например, так:

$$g(\mathbf{r}, \mu, u', u) = \frac{\alpha(\mathbf{r})}{\pi} e^{-(u-u')} \left\{ \sigma_0(\mathbf{r}, \mu, u', u) \delta(\mu - \mu_0(\mathbf{r}, u - u')) + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sigma_n(\mathbf{r}, \mu, u', u)}{\left(1 - \frac{M(\mathbf{r})+1}{M(\mathbf{r})} \frac{E_n(\mathbf{r})}{E_0} e^{u'}\right)^{1/2}} \delta\left(\mu - \mu_0(\mathbf{r}, u - u') - \frac{M(\mathbf{r})E_n(\mathbf{r})}{2E_0} e^{(u-u')/2}\right) + \right. \\ \left. + \frac{2}{M(\mathbf{r})} \frac{W(\mathbf{r}, \mu, u', u)}{\left(1 - \frac{2\mu}{M(\mathbf{r})+1} e^{(u-u')/2} + \frac{1}{(M(\mathbf{r})+1)^2} e^{u-u'}\right)^{1/2}} \right\}, \quad (4) \\ \mu_0(\mathbf{r}, u) = \frac{M(\mathbf{r})+1}{2} e^{-u/2} - \frac{M(\mathbf{r})-1}{2} e^{u/2}.$$

Слагаемые в правой части (4), содержащие δ -функцию, отвечают возбуждению ядра массы $M(\mathbf{r})$ в результате неупругого рассеяния нейтрона на уровень $E_n(\mathbf{r})$; последнее слагаемое — непрерывному спектру возбуждения ядра. Возможная анизотропия рассеяния в системе центра масс учитывается факторами $\sigma_k(\mathbf{r}, \mu, u', u)$ и $W(\mathbf{r}, \mu, u', u)$.

Как следует из (4), практически не ограничивая общности физической постановки задачи, можно считать, что для всех допустимых значений независимых переменных:

$$6. \sigma_k(\mathbf{r}, \mu, u', u) \leq \sigma_k < \infty, \quad k = 0, 1, 2, \dots; \quad \sum_{k=1}^{\infty} \sigma_k = \sigma < \infty.$$

$$7. W(\mathbf{r}, \mu, u', u) \leq \tau < \infty.$$

Сингулярности, выступающие в (4), не вносят принципиальных затруднений, ибо, пользуясь (4) и (2), можно дать определение \hat{A} , не содержащее сингулярностей.

Исследование свойств \hat{A} сильно облегчается тем обстоятельством, что этот оператор является оператором типа Вольтерра относительно переменной u *. Нетрудно показать, что \hat{A} переводит измеримую функцию в

* В частности, \hat{A} не имеет собственных функций в классах $K(\gamma)$, $\gamma < \beta_-$ (ср. доказательство утверждения 8). Задача на собственные значения приобретает смысл при изменении структуры \hat{A} , например, при включении в рассмотрение мультипликации и ускорения нейтронов.

измеримую. Пусть $\gamma < \beta_-$, $p > 0$. Тогда прямым расчетом может быть установлено неравенство

$$\hat{A}e^{\gamma|\mathbf{r}|+(p-1)u} \leq \frac{\Phi(p)}{\beta_- - \gamma} e^{\gamma|\mathbf{r}|+(p-1)u}, \quad (5)$$

$$\Phi(p) = 2\alpha_+\beta_+h_+ \left[\frac{4\tau + \sigma_0(1 - e^{-pq_+})}{p} + \sigma B\left(p, \frac{1}{2}\right) \right]. \quad (6)$$

B — эйлеров интеграл первого рода, $q_+ = \ln \left(\frac{M_- + 1}{M_- - 1} \right)^2$.

Из (5) получаем

$$\hat{A}[K(\gamma)] \subset K(\gamma), \quad \gamma < \beta_-.$$

8. Если $F(Q) \in K(\gamma)$, $\gamma < \beta_-$, то равномерно относительно всех $Q \in H(\bar{u})$, $u < \infty$ $\lim_{v \rightarrow \infty} e^{-\gamma|\mathbf{r}|} \hat{A}^v |F(Q)| = 0$.

Действительно, для $p \geq 1$ и подходящей константы F_u^-

$$|F(Q)| \leq F_u^- e^{\gamma|\mathbf{r}|+(p-1)u}, \quad Q \in H(\bar{u}).$$

Согласно (6), p может быть выбрано настолько большим, что $(\beta_- - \gamma)^{-1} \Phi(p) \leq 1/2$, так что при $Q \in H(\bar{u})$ $e^{-\gamma|\mathbf{r}|} \hat{A}^v |F(Q)| \leq 2^{-v} F_u^{-(p-1)u}$, что и требовалось.

Пусть $p > 0$, $k \in [0, \beta_- - \delta]$, $L > 0$ и $R(\mathbf{r})$ обозначает расстояние от точки \mathbf{r} до множества точек замыкания \bar{G} , в каждой из которых либо плотность источников S , либо поток через границу B отличен от нуля. Положим

$$\psi_1(Q) = L e^{-kR(\mathbf{r}) + \delta|\mathbf{r}| + (p-1)u}. \quad (7)$$

Тогда

$$\hat{A}\psi_1(Q) \leq \frac{\Phi(p)}{\beta_- - (\delta + k)} (1 - e^{-R_0(\beta_- - (\delta + k))}) \psi_1(Q), \quad (8)$$

где R_0 — диаметр G ; $R_0 \in (0, \infty]$. Как следует из 3—5 и формулы (3), $T(Q) \in K(\delta)$ и

$$T(Q) \leq L_1 e^{\delta|\mathbf{r}| - (\beta_- - \delta)R(\mathbf{r})} Y(u_0 - u). \quad (9)$$

$Y(x)$ — функция Хевисайда:

$Y(x) = 0$ при $x \leq 0$, $Y(x) = 1$ при $x > 0$; $L_1 = B^+\beta_+ \sqrt{2E_0} + \frac{S^+\beta_+}{\beta_- - \delta}$;

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi_1(Q) + T(Q) &\leq \psi_1(Q) \left\{ \frac{L_1}{L} e^{-(\beta_- - (k + \delta))R(\mathbf{r}) - (p-1)u} Y(u_0 - u) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Phi(p)}{\beta_- - (k + \delta)} (1 - e^{-R_0(\beta_- - (\delta + k))}) \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Очевидно, существует точно одно $p = p(k)$ такое, что

$$(\beta_- - (k + \delta))^{-1} \Phi(p(k)) (1 - \exp[-R_0(\beta_- - (\delta + k))]) = 1.$$

Пусть $p > \max\{p(k), 0\}$. Если $u_0 = \infty$, потребуем еще $p \geq 1$. Тогда существует L такое, что выражение в фигурных скобках в (10) не превосходит единицы при всех значениях $Q \in H$. Фиксируем эти p и L :

$$\hat{A}\psi_1(Q) + T(Q) \leq \psi_1(Q), \quad Q \in H, \quad (11)$$

откуда для любых целых неотрицательных n и m

$$\sum_{v=n}^{n+m} \hat{A}^v T(Q) \leq \hat{A}^n \psi_1(Q). \quad (12)$$

(12) означает, что ряд $\sum_{v=0}^{\infty} \hat{A}_v T(Q) = \psi(Q)$ сходится для всех $Q \in H$, причем

$$\psi(Q) \leq \psi_1(Q), \quad Q \in H. \quad (13)$$

Значит, $\psi(Q) \in K(\delta)$. Кроме того, из 8 и (12) следует, что равномерно относительно всех $Q \in H(\bar{u})$, $\bar{u} < \infty$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} e^{-\delta |r|} \sum_{v=0}^n \hat{A}_v T(Q) = e^{-\delta |r|} \psi(Q). \quad (14)$$

Используя 8 и (14), нетрудно показать, что $\psi(Q)$ является решением уравнения (1). Впрочем, это немедленно вытекает из (12) и теоремы Лебега о мажорированной сходимости.

Таким образом, получаем:

9. В предположениях 1—7 уравнение (1) имеет точно одно решение $\psi(Q)$ в классе функций $\bigcup_{\gamma < \beta_-} K(\gamma)$. Это решение принадлежит $K(\delta)$, представляется рядом Неймана и допускает оценку (13) при подходящем выборе констант L и p в зависимости от δ и k .

Единственность решения есть непосредственное следствие 8. Согласно 9, в $\bigcup_{\gamma < \beta_-} K(\gamma)$ однородное уравнение (1) имеет только тривиальное решение.

В частном случае упругого рассеяния можно отбросить требование $p > 0$. Например, если G есть все пространство R_3 , заполненное однородным замедлителем, рассеивающим нейтроны упруго и изотропно в системе центра масс, а источники имеют плоско-параллельную структуру и сосредоточены в слое конечной толщины, ортогональном к декартовой оси Oz , то оценка (13) решения $\psi(Q) \equiv \psi(z, \vec{\Omega}, u)$ принимает вид

$$\psi(z, \vec{\Omega}, u) \leq L e^{-k|z| + (p-1)u}, \quad (15)$$

$$k \in [0, 1), \quad p > p(k), \quad \text{причем} \quad \frac{\alpha h}{1-k} \frac{1}{p(k)} (1 - e^{-q p(k)}) = 1, \quad \alpha = \frac{(M+1)^2}{4M}, \\ q = \ln \left(\frac{M+1}{M-1} \right)^2.$$

(15) верно в предположении, что характеристики среды не зависят от энергии нейтрона. Длина свободного пробега принята за единицу.

Приношу благодарность Е. С. Кузнецову и В. А. Чуянову за обсуждение результатов работы.

Отделение прикладной математики
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
8 VIII 1957

Член-корреспондент АН СССР В. И. ВЕКСЛЕР

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ ГЕНЕРАЦИИ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В КОСМИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Цель настоящей заметки состоит в том, чтобы указать на существование одного весьма простого и общего механизма генерации быстрых электронов, который до сих пор оставался незамеченным. Автору, в частности, кажется, что этот механизм может являться (хотя бы частично) причиной того радиоизлучения, которое приходит на Землю от космических объектов и в последнее время связывается с вопросом о происхождении космических лучей⁽¹⁾. Ниже будет показано, что движение квазинейтрального сгустка полностью ионизированной плазмы в неоднородном магнитном поле должно сопровождаться (если только будут выполнены некоторые очень общие условия) генерацией релятивистских электронов. Это утверждение основывается в сущности только на законе сохранения энергии.

Механизм ускорения. Рассмотрим ограниченный в пространстве сгусток квазинейтральной плазмы, содержащий равное количество положительных ионов и электронов, обладающий как целое скоростью перемещения, равной v_0 . Для наглядности* ограничимся случаем, когда начальная скорость сгустка $v_0 < c$.

Допустим, что общее количество частиц обоого знака в сгустке N достаточно велико, а плотность мала. Допустим далее, что размеры сгустка a значительно меньше, чем протяженность той области L , в пределах которой магнитное поле меняется на значительную величину. При сделанных предположениях можно считать, что в среднем все N электронов и все N ионов сгустка будут вести себя как две частицы с зарядом и массой в N раз большими, чем заряды и массы каждого иона и электрона. Введем еще одно упрощающее предположение, которое значительно увеличит наглядность последующего анализа. Будем считать, что неоднородное магнитное поле имеет ось симметрии, и предположим, что квазинейтральный сгусток движется со скоростью v вдоль этой оси. Введем цилиндрическую систему координат, ось z которой будет направлена по направлению скорости сгустка. Обозначим радиальную и продольную компоненты магнитного поля, в которое попадает сгусток, соответственно через H_r и H_z . Представим себе, что сгусток входит в магнитное поле из той области пространства, где поле отсутствует. Очевидно, что при попадании сгустка в магнитное поле на электроны и ионы сгустка начнет действовать одинаковая по величине (но обратная по направлению) сила Лоренца F_θ , обусловленная радиальной компонентой этого поля

$$F_\theta = \frac{e}{c} v_z H_r.$$

Эта сила сообщает электронам и ионам сгустка ускорения, лежащие в плоскости, перпендикулярной направлению поступательного движения

* Все сказанное дальше в равной мере будет справедливо в релятивистской области скоростей.

сгустка. Величина ускорения и, следовательно, величина скоростей, приобретаемых ионами и электронами под действием этой электродвижущей силы индукции, будет обратно пропорциональна массе этих частиц. Соответственно будут различаться циклические токи ионов и электронов, обусловленные этой силой и наличием продольной компоненты магнитного поля.

В свою очередь, появление тока в плоскости, перпендикулярной поступательной скорости сгустка, в присутствии радиальной компоненты поля приведет к появлению сил Лоренца, действующих на ионы и электроны и направленных так, что они будут тормозить поступательное движение сгустка как целого *. Так как тормозящая сила, действующая на электроны в M_0/m раз больше, чем тормозящая сила, действующая на ионы, то возникает поляризация сгустка. Поступательная скорость электронов будет уменьшаться быстрее, чем скорость ионов. Центры тяжести электронной и ионной части сгустка сместятся относительно друг друга.

Если число частиц обоего знака в сгустке достаточно велико, то электрическое поле поляризации «привяжет» электроны сгустка к движущимся по инерции ионам, электроны будут следовать за ионами, находясь в поле ионного остова сгустка и в силу этого энергия «циклического» движения электронов будет непрерывно возрастать за счет этого внутреннего поля. Одновременно электроны сами будут тормозить ионы. Такой процесс перекачки энергии ионов электронам будет продолжаться до тех пор, пока энергия поступательного движения ионов не станет практически равна нулю, т. е. пока ионы не остановятся. Легко показать простым расчетом, что средняя доля энергии, которая (при остановке сгустка) будет сохранена ионами за счет перехода поступательного движения в циклическое, будет во много раз меньше энергии, переданной электронам.

Так как поляризационные силы, возникающие в сгустке при торможении, не позволяют электронам оторваться от ионов, то в любой момент справедливы равенства:

$$\frac{d(mv_{\theta e})}{dt} = -\frac{e}{c} v_z H_r; \quad \frac{d(Mv_{\theta i})}{dt} = \frac{e}{c} v_z H_r,$$

откуда $v_{\theta i} = -\frac{m}{M_0} v_{\theta e}$, где $v_{\theta i}$ и $v_{\theta e}$ — усредненные скорости ионов и электронов в плоскости нормальной к поступательной скорости сгустка как целого. Учитывая сказанное и считая ионы нерелятивистскими, найдем, что энергия ионов, соответствующая указанному значению скорости, будет $W_i = \frac{M_0 v_{\theta i}^2}{2} = \frac{m^2}{2M_0} v_{\theta e}^2$, где m в свою очередь связано с v_e известной релятивистской формулой. Следовательно (пренебрегая радиальными составляющими), энергия электронов будет $W_e = \frac{Mv_0^2}{2} - \frac{m_0^2 v_e^2}{2M_0}$. Учитывая, что $W_e = m_0 c^2 (\gamma - 1)$, где $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v_{\theta e}^2/c^2}}$, решая получившееся квадратное уравнение и пренебрегая членами порядка m_0/M_0 и $(m_0/M_0)^2$ (где m_0 — масса покоя электронов) получим:

$$W_e \simeq \frac{M_0 c^2}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{2v_0^2}{c^2}} - 1 \right) \approx \frac{Mv_0^2}{2}.$$

* В общем случае, помимо торможения, будет иметь место и «отражение» сгустка, под некоторым углом к магнитному полю.

Таким образом, в среднем энергия каждого электрона будет

$$W_e = \frac{Mv_0^2}{2} = m_0c^2(\gamma - 1), \quad \text{т. е. } \gamma = \frac{M_0}{2m_0} \frac{v_0^2}{c^2} + 1.$$

Следовательно, даже для квазинейтрального сгустка, состоящего из электронов и ионов водорода, для которых $v_0^2/c^2 \gg 10^{-3}$, среднее значение γ значительно больше единицы и поэтому электроны будут испускать специфическое электромагнитное излучение. Особенно эффективен рассматриваемый механизм, если тяжелой фракцией сгустка являются ионы с большим атомным весом *. Так, например, для ионов ртути γ (по крайней мере в принципе) может достигнуть значения 10^5 .

Случай, который был разобран выше, соответствует отражению квазинейтрального сгустка от области магнитного поля под углом 180° и, конечно, является очень частным. Однако я полагаю, что проведенный качественный анализ достаточно убедительно показывает механизм, в силу которого при всяком движении квазинейтрального сгустка в неоднородном магнитном поле (помимо других процессов) всегда будет происходить переход энергии от тяжелой фракции сгустка к легкой.

Поступило
1 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Гинзбург, Усп. физ. наук, **51**, 343 (1953).

* Аскарьян обратил мое внимание на то, что аналогичный процесс перехода энергии от тяжелой фракции к легкой будет иметь место и в том случае, если в качестве легкой фракции в квазинейтральном сгустке будут содержаться не электроны, а, например, легкие отрицательные ионы, а положительные ионы будут обладать массой, значительно большей, чем масса водорода.

В. Н. ВЕРЦНЕР и Л. Н. МАЛАХОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕНЕВОЙ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ К ИЗУЧЕНИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА В $p-n$ -ПЕРЕХОДАХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 31 VII 1957)

Для определения неоднородностей показателя преломления в световой оптике широко применяется метод Фуко—Теплера ^(1,2), или так называемый метод свилей. Под свилей понимают местные нарушения плотности и коэффициента преломления вещества. Возможность наблюдения свилевой картины определяется тем, что оптические неоднородности образца вызывают аномальный ход лучей в оптической системе. Свилевая методика может быть перенесена в область электронной оптики, где причинами, вызывающими отклонение электронов, являются местные электрические и магнитные неоднородности и где, следовательно, ее применение позволяет выявить микрон неоднородности распределения электрического или магнитного полей.

Для получения количественных данных о распределении этих полей был разработан электроннооптический теневой метод ⁽³⁾, принцип которого поясняется рис. 1. Параллельный пучок электронов падает на линзу

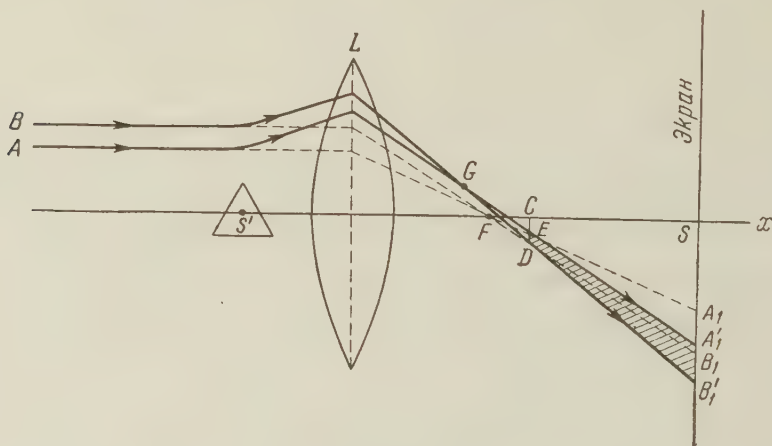


Рис. 1. Принципиальная схема теневого метода

L и в отсутствие возмущающих электрических или магнитных полей на объекте S' дает на экране теневое изображение препятствия ED , расположенного за фокусом линзы L . Таким препятствием может служить, в частности, тонкая проволока. Граница теневого изображения препятствия будет определяться парой лучей BDB_1 и AEA_1 , пересекающихся в фокусе линзы F . Если на образец S' будет подано напряжение, то электронный пучок отклонится, и граница теневого изображения препятствия на экране определится отклоненными лучами BDB'_1 и AEA'_1 . Величина смещения теневого

изображения препятствия на экране и служит мерой величины возмущающего поля. В рабочей установке обычно вместо проволоки применяется металлическая сетка, что позволяет определить распределение потенциала той части объекта, которая попадает в поле зрения электроннооптической системы.

Впервые электроннооптический метод был применен в случае полупроводников для исследования величины дрейфа носителей тока по распределению потенциала на поверхности сернистосвинцовых фотосопротивлений В. С. Вавиловым (4).

В настоящей работе этот метод был применен для наблюдения зоны падения потенциала на германиевых р—п-переходах. Электроннооптическая установка была осуществлена по схеме с использованием «координатной сетки» в качестве индикатора электрического поля. Применение в установке высокого ускоряющего напряжения в 50 кВ дало возможность наблюдать изучаемые объекты с достаточно высоким разрешением порядка $0,1 \mu$. Чувствительность к электрическим полям обеспечивалась высокой четкостью теневого изображения «координатной сетки», что достигалось созданием малого эффективного источника электронов, из которого она проектируется. В нашей установке размеры этого источника были порядка $1-2 \mu$, что позволяло применять 200—300-кратные увеличения сетки, реализуемые с помощью дополнительной электромагнитной линзы. Это дало возможность, несмотря на применение быстрых электронов, обнаруживать потенциал в 0,3 в.

Для повышения точности отсчетов сдвигов сетки нами был применен способ «дифференциальных снимков», заключавшийся в том, что на одну и ту же фотопластинку снимались теневые изображения искаженной и неискаженной сетки. Такой прием, помимо повышения точности отсчетов, сократил время пребывания образцов под пучком, что имеет существенное значение для ряда объектов.

Исследуемые образцы представляют собой р—п-переходы на монокристалле германия. Для исследования производилась специальная подготовка объектов, которая состояла в том, что из монокристалла германия путем шлифовки и полировки изготовлялась призма с острой гранью. К такой призме подпаивались электроды и объект помещался в специальный держатель, который позволял производить необходимые перемещения его. Один из концов образца заземлялся, а на второй подавалось напряжение. Параллельно краю призмы натягивалась медная проволока, находившаяся под потенциалом земли. Таким образом, между каждой точкой образца и заземленной проволокой существовала определенная разность потенциалов. Прикладывая к образцу напряжение в заперном направлении и измеряя смещение полосок сетки, можно определить местоположение

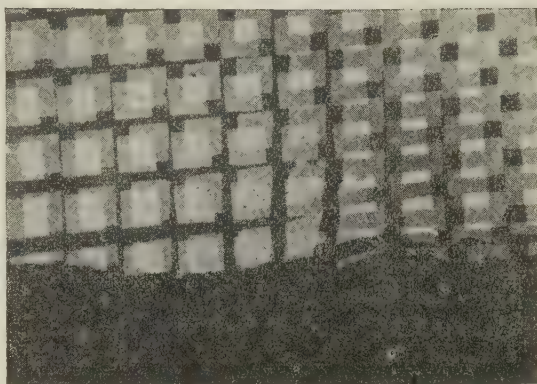


Рис. 2. Смещение координатной сетки в зоне р — п-перехода, полученное по методу «дифференциальных снимков». $1000 \times$

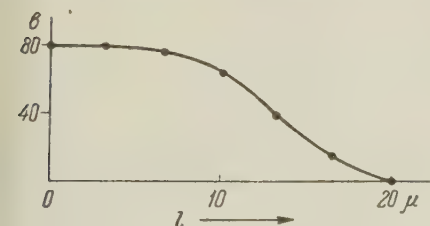


Рис. 3. Распределение потенциала в заперной зоне

зоны падения напряжения, а также, зная увеличение объекта, оценить ее протяженность.

На рис. 2 приведен типичный для р—п-перехода снимок, полученный по описанной выше методике. Характер распределения потенциала особенно отчетливо передается полосками сетки, находящимися на снимке вблизи к объекту области.

Предварительное исследование ширины зоны, на которой происходит основное падение напряжения, в зависимости от величины приложенного напряжения, показало, что зона в согласии с теорией убывает с уменьшением напряжения. Ширина заборной зоны на исследованных образцах германия не превосходила 20μ при напряжениях 70—80 в, убывая с уменьшением напряжения (рис. 3).

Мы надеемся, что развитая методика позволит подробнее изучить физические процессы, предшествующие и сопровождающие пробой в р—п-переходах.

В заключение мы выражаем сердечную благодарность В. М. Тучкевич и А. А. Лебедеву за любезное предоставление образцов для исследования, а также акад. А. А. Лебедеву за постоянный интерес и ценные советы при обсуждении результатов работы.

Поступило
26 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Вуд, Физическая оптика, ОНТИ, 1936. ² Д. Д. Максудов, Теневые методы исследования оптических систем, ГТТИ, 1934. ³ L. Marton, S. Lacheinbush, J. Appl. Phys., 20, 1171 (1949). ⁴ В. С. Вавилов, ЖТФ, 22, 1645 (1952).

Н. А. ПОТАПКОВ

К ТЕОРИИ АНИЗОТРОПИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 8 VIII 1957)

Магнитная анизотропия характеризуется так называемыми константами анизотропии, которые определяются как коэффициенты разложения свободной энергии в ряд по степеням направляющих косинусов (по отношению к кристаллографическим осям). С теоретической точки зрения температурная зависимость констант анизотропии качественно исследовалась в ^(1,2). Зависимость констант анизотропии от температуры и поля была рассмотрена в ^(3,4), с помощью метода приближенного вторичного квантования.

Результаты ^(3,4) получены в линейном приближении спиново-волновой теории без учета взаимодействия спиновых волн. Теория спиново-волнового взаимодействия для изотропного ферромагнетика была рассмотрена Дайсоном ⁽⁵⁾. Он определил спиново-волновые состояния, в которых гайзенберговский гамильтониан приблизительно диагонален, а поправки динамического взаимодействия не превышают нескольких процентов даже для $T = 1/2 T_c$.

В настоящей работе метод Дайсона применяется для анизотропного ферромагнетика с гексагональной симметрией. Гамильтониан системы

$$\mathcal{H} = \mu \sum_j (\mathbf{H} \mathbf{S}_j) - \frac{1}{2} I \sum_{j\delta} \mathbf{S}_j \mathbf{S}_{j+\delta} - \frac{1}{2} \delta I \sum_{j\delta} \mathbf{S}_j^{z'} \mathbf{S}_{j+\delta}^{z'}, \quad (1)$$

где \mathbf{H} — внешнее магнитное поле; μ — магнетон Бора; δI характеризует магнитное взаимодействие; I — обычный обменный интеграл; \mathbf{S}_j — оператор спина электрона, принадлежащего узлу j ; z' совпадает с направлением кристаллографической оси; $\vec{\delta}$ — вектор, соединяющий ближайшие соседние узлы.

Перейдем к другой системе координат, с направлением оси z по вектору намагничивания, и определим операторы

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_\lambda &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{j}} \exp(i\vec{\lambda}\mathbf{j}) \mathbf{S}_j, \\ S_\lambda^\pm &= S_\lambda^x \pm iS_\lambda^y. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\vec{\lambda}$ — вектор обратной решетки. Операторы \mathbf{S}_λ удовлетворяют соотношениям

$$[S_\lambda^z S_\mu^\pm] = N^{-1/2} S_{\lambda+\mu}^\pm, \quad [S_\lambda^z S_\mu^\mp] = -N^{-1/2} S_{\lambda-\mu}^\mp, \quad [S_\lambda^+ S_\mu^-] = 2N^{-1/2} S_{\lambda-\mu}^z. \quad (3)$$

Гамильтониан системы приводится к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mu N^{1/2} (\mathbf{H} \mathbf{S}_0) - \frac{1}{2} I \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} S_{\lambda} S_{-\lambda} - \frac{1}{2} \delta I \cos^2 \theta \sum_{\lambda} S_{\lambda}^z S_{-\lambda}^z \gamma_{\lambda} - \\ & - \frac{1}{8} \delta I \sin^2 \theta \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} (S_{\lambda}^+ S_{-\lambda}^+ + S_{\lambda}^- S_{-\lambda}^- + S_{\lambda}^+ S_{-\lambda}^- + S_{\lambda}^- S_{-\lambda}^+) + \\ & + \frac{1}{2} \delta I \sin \theta \cos \theta \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} (S_{\lambda}^+ S_{-\lambda}^z + S_{\lambda}^- S_{-\lambda}^z), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\gamma_{\lambda} = \sum_{\delta} e^{i(\vec{\lambda} \vec{\delta})}$.

Основное состояние системы определяется формулами:

$$S_j^- |0\rangle = 0, \quad S_j^z |0\rangle = -S |0\rangle \quad (5)$$

для всех j , или, эквивалентно:

$$S_{\vec{\lambda}}^- |0\rangle = 0, \quad S_{\vec{\lambda}}^z |0\rangle = -N^{1/2} S_{\delta_{\lambda 0}} |0\rangle \quad (6)$$

для всех $\vec{\lambda}$.

Следуя Дайсону, определим спиново-волновые состояния

$$|a\rangle = \prod_{\lambda} [(2S)^{-1/2 a_{\lambda}} (a_{\lambda}!)^{-1/2} (S_{\vec{\lambda}}^+)^{a_{\lambda}}] |0\rangle, \quad (7)$$

где a_{λ} — число спиновых волн с волновым вектором $\vec{\lambda}$.

Состояния с $\sum a_{\lambda} > 1$ не нормированы и не ортогональны. Неортогональность состояний (7) вызывает взаимодействие между спиновыми волнами, называемое кинематическим взаимодействием. Его физическая причина в том, что спин отдельного атома может принимать только $2S + 1$ значений. Другое взаимодействие, называемое динамическим, возникает из того, что гамильтониан (4) не диагонален в состояниях (7).

Найдем действие гамильтона \mathcal{H} на состояния $|a\rangle$:

$$\mathcal{H} |a\rangle = \left[E_0 + \sum_{\lambda} a_{\lambda} (L + \varepsilon_{\lambda}) \right] |a\rangle + \sum_b Q_{ba} |b\rangle, \quad (8)$$

где

$$E_0 = -\mu H^2 N S - 1/2 (I + \delta I \cos^2 \theta) \gamma_0 N S^2, \quad (9)$$

$$L_0 = \mu H^2 + \delta I S \gamma_0 (\cos^2 \theta - 1/2 \sin^2 \theta), \quad (10)$$

$$\varepsilon_{\lambda} = (I + 1/2 \delta I \sin^2 \theta) S (\gamma_0 - \gamma_{\lambda}) = I' S (\gamma_0 - \gamma_{\lambda}), \quad (11)$$

а Q_{ba} определяется из выражений для коммутаторов \mathcal{H} с $S_{\vec{\lambda}}^+$.

Сумма состояний системы согласно (5) выражается в виде

$$Z = \sum_u F_u^{-2} \sum_a \langle a | u \rangle \langle u | \exp(-\beta \mathcal{H}) | a \rangle, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (12)$$

Состояния $|u\rangle$ определяются следующим образом:

$$|u\rangle = \prod_j [(2S)^{-1/2 u_j} (u_j!)^{-1/2} (S_j^+)^{u_j}] |0\rangle, \quad (13)$$

где (u) — система чисел u_j , принимающих значения $0, 1, \dots, 2S$,

$$F_u = \langle v | u \rangle. \quad (14)$$

Следуя Дайсону, выразим Z в идеальной спиново-волновой модели, в которой с каждым узлом решетки j связан гармонический осциллятор.

Осцилляторы описываются с помощью операторов рождения η_j^* и уничтожения η_j , удовлетворяющих соотношениям

$$[\eta_j, \eta_j^*] = \delta_{jk}, \quad \eta_j^* \eta_j = u_j. \quad (15)$$

Полный набор ортогональных и нормированных состояний идеальной системы есть

$$|u\rangle = \prod_j [(u_j!)^{-1/2} (\eta_j^*)^{u_j}] |0\rangle. \quad (16)$$

В идеальной модели можно определить другую ортогональную систему

$$|a\rangle = \prod_\lambda [(a_\lambda!)^{-1/2} (\alpha_\lambda^*)^{a_\lambda}] |0\rangle, \quad (17)$$

где α_λ^* определяются следующим образом:

$$\alpha_\lambda^* = N^{-1/2} \sum_j \exp(i\vec{\lambda} \cdot \vec{j}) \eta_j^* \quad (18)$$

и удовлетворяют соотношениям

$$[\alpha_\lambda, \alpha_\mu^*] = \delta_{\lambda\mu}, \quad \alpha_\lambda^* \alpha_\lambda = a_\lambda. \quad (19)$$

Сумма состояний выражается в идеальной модели:

$$Z = e^{-\beta E_0} \sum_{ab} U_{ba} V_{ab}, \quad (20)$$

где

$$U_{ba} = \langle b | \exp[-\beta(\mathcal{H} - E_0)] | a \rangle,$$

$$V_{ab} = \sum_u \langle a | u \rangle E_u \langle u | b \rangle; \quad (21)$$

$$E_u = \prod_j E(u_j); \quad (22)$$

$$E(u) = 1 \text{ для } u = 0, 1, \dots, 2S; \quad E(u) = 0 \text{ для } u > 2S.$$

Выражение V_{ab} представляет эффект кинематического взаимодействия. Физическим состояниям нашей системы соответствует набор (u) чисел u_j , в котором u_j принимают значения $0, 1, \dots, 2S$. Сумму состояний нашей системы можно представить в виде

$$Z = Z_T - Z_I, \quad (23)$$

где Z_T распространяется по состояниям с любыми u_j , а Z_I только по состояниям с $u_j > 2S$. Сумма Z_I содержит множитель $e^{-T_c/T}$ (T_c — температура Кюри). Поэтому в разложении свободной энергии по степеням T члены, учитывающие кинематическое взаимодействие, могут быть опущены. Для вычисления U_{ba} представим $\exp[-\beta(\mathcal{H} - E_0)]$ в виде ряда:

$$\begin{aligned} & \exp[-\beta(\mathcal{H} - E_0)] = \\ & = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^\beta d\beta_1 \dots \int_0^{\beta_{m-1}} d\beta_m \exp[(\beta_1 - \beta) \mathcal{H}_1] \mathcal{H}_2 \dots \mathcal{H}_2 \exp(-\beta_m \mathcal{H}_1), \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\mathcal{H}_1 = \sum_\lambda (L + \varepsilon_\lambda) \alpha_\lambda^* \alpha_\lambda, \quad \mathcal{H}_2 = \mathcal{H} - E_0 - \mathcal{H}_1. \quad (25)$$

Для вычисления сумм применим метод графов Фейнмана. Для свободной энергии на один атом получаем

$$F = -\mu H^2 S - \frac{1}{2}(I + \delta I \cos^2 \theta) \gamma_0 S^2 - kT \{ Z_{3/2}(\beta L) \theta'^{3/2} + 3/4 \pi \gamma Z_{3/2}(\beta L) \theta'^{5/2} + \\ + \left(\frac{3\pi\gamma}{4S} \right) [Z_{5/2}(\beta L)]^2 \theta'^{4'} \} - \delta I \gamma_0 (3/2 \cos^2 \theta - 1/2) [Z_{3/2}(\beta L)]^2 \theta'^3, \quad (26)$$

где

$$\theta' = \frac{3kT}{2\pi I' \gamma_0 \nu}, \quad \nu = \frac{a^2}{v_{1/2}^2}, \quad Z_n(x) = \sum_{j=1}^{\infty} j^{-n} e^{-jx}.$$

Разлагая $Z_n(\beta L)$ по степеням $\delta I/kT$ и θ' по степеням $\delta I/I$, получим для свободной энергии

$$F = F_0 + F_A,$$

где F_A — свободная энергия анизотропии:

$$F_A = -1/2 \delta I \gamma_0 \cos^2 \theta \{ S^2 - 3SZ_{3/2}(\beta L') \theta'^{3/2} - 5SZ_{5/2}(\beta L') \theta'^{5/2} + 3[Z_{3/2}(\beta L')]^2 \theta'^3 \}, \quad (27)$$

$$L' = \mu H^2, \quad \theta = \frac{3kT}{2\pi I S \gamma_0 \nu} = \frac{T}{2\pi T_c}.$$

Член с $\theta'^{3/2}$ соответствует приближению Блоха и совпадает с результатами (3), член с $\theta'^{5/2}$ появляется из-за дискретности кристаллической решетки и зависимости энергии спиновых волн от δI . Член с θ'^3 представляет динамическое взаимодействие спиновых волн. В температурной области до $T = 1/4 T_c$ член, представляющий динамическое взаимодействие, не превышает 4% (для $S = 1/2$) и 2% (для $S = 1$) члена, соответствующего приближению Блоха. Малая величина динамического взаимодействия показывает, что спиново-волновая теория применима для этой области температур.

В заключение выражаю благодарность С. В. Тябликову и В. В. Толмачеву за ценную дискуссию.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 8, 1104 (1938). ² J. Van Vleck, Phys. Rev., 52, 1104 (1938). ³ С. В. Тябликов, ЖЭТФ, 20, 661 (1950). ⁴ С. В. Тябликов, А. А. Гусев, Физ. мет. и металловед., 2, в. 3 (1956). ⁵ F. J. Dyson, Phys. Rev., 102, 1217 (1956).

В. М. ФРИДКИН

**ФОТОЭЛЕКТРЕТЫ И ОБРАЗОВАНИЕ СКРЫТОГО
ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 18 V 1957)

Явление постоянной внутренней фотополяризации в диэлектриках было открыто в 1938 г. Г. Наджаковым и названо фотоэлектретным состоянием по аналогии с термоэлектретами (1). В работах (2,3) исследовалась длительность сохранения поляризации в фотоэлектретах, а также влияние температуры на процесс их деполяризации. В ряде наших работ исследовалось фотоэлектретное состояние в монокристаллах серы и антрацена, а также в поликристаллической сере с точки зрения влияния условий поляризации на величину заряда фотоэлектрета (4,5).

Фотоэлектретное состояние в диэлектриках обусловлено накоплением объемного заряда в процессе фотопроводимости. При переходе электрона из основной зоны в зону проводимости, он совершает сдвиг в направлении поля и, выпадая в конце сдвига из зоны проводимости, закрепляется на некотором локальном уровне, природа которого может быть различна. Возможно, что в случае монокристаллов эти локальные уровни обусловлены различными дефектами структуры. Более высокая устойчивость указанных выше полярных текстур по сравнению с монокристаллическими фотоэлектретами, обнаруженная в работах (2,4), говорит об особо устойчивом закреплении электронов на глубоких локальных уровнях, возникающих на границах кристаллических зерен в поликристаллических образцах.

В работе (6) была изложена методика получения электрофотографических изображений на поверхности поликристаллических фотоэлектретов и, тем самым, предложено новое направление в области исследования постоянной внутренней фотополяризации.

Настоящая работа содержит ряд новых результатов, полученных при исследовании фотоэлектретного состояния с помощью электрофотографического метода.

Описанная в работе (6) методика получения электрофотографических изображений на фотоэлектретах заключалась в следующем. На алюминированные пластины напылялись в вакууме слои поликристаллической серы толщиной порядка 50 м. Слои поляризовались при приложенном напряжении и непрерывном освещении через полупрозрачный электрод. Заряд на поверхности полученного таким образом фотоэлектрета мог измеряться с помощью динамического электрометра.

На поверхность фотоэлектрета проектировалось позитивное изображение. В результате экспозиции освещенные участки фотоэлектрета деполяризовались, а затемненные сохраняли первоначальную поляризацию. Так как скорость деполяризации фотоэлектрета зависит от освещенности (2), то образующееся в результате экспозиции скрытое изображение, обусловленное неравномерным распределением поляризации, может передавать полутона оригинала. Для проявления скрытого изображения использовался трибоэлектрический эффект. Порошок асфальта смешивался с мелко раздробленными кристаллами поваренной соли. При этом частицы поваренной соли заряжались отрицательно, а частицы асфальта положительно. Смесь

двух порошков ссыпалась на поверхность фотоэлектрета, сохраняющего скрытое изображение, и в зависимости от знака заряда на поверхности фотоэлектрета скрытое изображение проявлялось

частицами асфальта или поваренной соли, которые задерживались лишь на участках, сохранивших поляризацию. На рис. 1 представлен образец такого рода электрофотографии, полученной на фотоэлектрете из поликристаллической серы с помощью растрового оригинала.



Рис. 1. Образец электрофотографии, полученной на фотоэлектрете из поликристаллической серы с помощью растрового оригинала

Нами была исследована зависимость между величиной поверхностного заряда фотоэлектрета (или напряженностью электрического поля на его поверхности) и величиной оптической плотности проявленного изображения. Напыленный в вакууме слой поликристаллической серы толщиной порядка 50μ поляризовался при различных напряженностях поля и равномерной освещенности порядка $2 \cdot 10^{-6}$ ватт/см², создаваемой на поверхности слоя с помощью фотолампы. Поляризация слоя производилась в течение 10 мин., после чего освещение прекращалось и снималось напряжение. В качестве полупрозрачного электрода использовалось стекло с напыленным слоем серебра. С помощью динамического электрометра измерялась величина напряженности поля на поверхности фотоэлектрета,

после чего поверхность фотоэлектрета проявлялась указанным выше образом и с помощью фотометра ФТ-2 измерялась оптическая плотность проявленного частицами асфальта изображения. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности ΔD от величины напряженности электрического поля на поверхности фотоэлектрета.

Линейная зависимость между величиной оптической плотности проявленного на поверхности фотоэлектрета изображения и величиной его поверхностного заряда была положена нами в основу электрофотографического или сенситометрического метода исследования фотоэлектретного состояния в монокристаллах и в поликристаллических образцах. В частности, путем измерения оптической плотности электрофотографического изображения на поверхности фотоэлектрета нами исследовалась длительность сохранения фотополяризации в фотоэлектрете из поликристаллической серы. Слой поликристаллической серы толщиной порядка 50μ поляризовался в течение 10 мин. при напряженности поляризирующего поля 5 кв/см и освещенности на поверхности слоя $2 \cdot 10^{-6}$ ватт/см². Приготовленный таким образом фотоэлектрет сохранялся определенное время в закороченном состоянии в темноте. В нужный момент поверхность фотоэлектрета проявлялась и измерялась

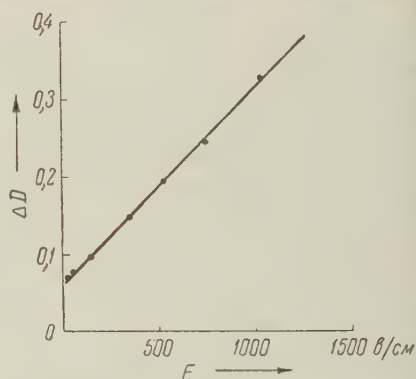


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ΔD от величины напряженности электрического поля на поверхности фотоэлектрета

оптическая плотность изображения, причём для последующего измерения, соответствующего другому промежутку времени, поляризация слоя производилась снова. На рис. 3 представлена зависимость оптической плотности ΔD от времени, прошедшего с момента окончания поляризации. Из рис. 3 видно, что после кратковременного спада в течение недели поляризация фотоэлектрета не изменяется на протяжении 30 суток и достигает стабильного значения, составляющего 40% от начальной поляризации. Особый интерес представляло сравнить длительность сохранения скрытого изображения в обычной электрофотографии и электрофотографии на фотоэлектретах. Известная до сих пор электрофотография была основана на адсорбции ионов на поверхности диэлектрика, обладающего фотопроводимостью. Образование скрытого изображения происходило при этом в результате экспонирования на заряженную таким образом поверхность диэлектрика какого-либо позитивного изображения. Последующее проявление скрытого

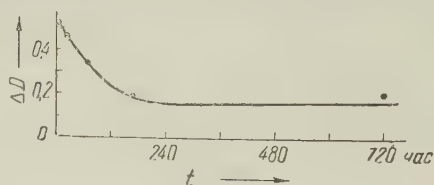


Рис. 3. Зависимость оптической плотности электрофотографического изображения на фотоэлектрете ΔD от времени, прошедшего с момента окончания поляризации

изображения производилось способом, описанным нами выше. Методика получения такого рода электрофотографических изображений была изложена нами в работе (7).

Нами исследовалась регрессия скрытого электрофотографического изображения как в случае фотоэлектрета, так и в случае адсорбции ионов на поверхности диэлектрика, обладающего фотопроводимостью. В обоих случаях использовался один и тот же слой поликристаллической серы толщиной порядка 50 μ , напыленный в вакууме на пластинку алюминия. В одном случае слой поляризовался в течение 10 мин. при напряженности поляризующего поля порядка

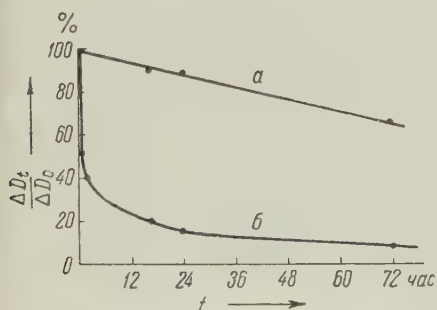


Рис. 4. Регрессия скрытого электрофотографического изображения, *а* — в случае фотоэлектрета, *б* — в случае адсорбции ионов на поверхности диэлектрика, обладающего фотопроводимостью

5 кв/см и освещенности на поверхности слоя $2 \cdot 10^{-6}$ ватт/см². Чтобы исключить в этом случае появление гомозаряда, вызванного переходом зарядов со стороны полупрозрачного электрода на фотоэлектрет, между слоем серы и полупрозрачным электродом помещалась стеклянная пластинка толщиной 1 мм. В другом случае слой поликристаллической серы помещался в поле коронного разряда и заряжался в темноте. В качестве коронирующего электрода использовалось острое, расположенное на расстоянии 10 мм от поверхности слоя и соединенное с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя (использовалось напряжение порядка 6 кв). В процессе разряда, продолжительность которого составляла 1 мин., ионы из воздуха адсорбировались на поверхности слоя серы. После заряжения слой закорачивался и сохранялся в темноте определенное время. В нужный момент поверхность заряженного слоя проявлялась описанным выше способом и измерялась оптическая плотность проявленного электрофотографического изображения. Для осуществления каждого нового измерения оптической плотности, соответствующей определенному промежутку времени, заряжение слоя производилось повторно при одних и тех же условиях.

На рис. 4 представлена зависимость от времени процентного отношения величины оптической плотности проявленного электрофотографического изо-

бражения к ее начальному значению для фотоэлектрета (а) и для слоя, заряженного с помощью коронного разряда (б). Из представленных кривых видно, что в случае (б) имеет место быстрая регрессия скрытого электрофотографического изображения, причем заряд на поверхности слоя спадает практически до нуля. Для фотоэлектрета регрессия скрытого электрофотографического изображения происходит значительно медленнее и, как было показано выше, заряд достигает стабильного значения, отличного от нуля. Именно это обстоятельство позволило нам назвать электрофотографию на фотоэлектретах электростатическим аналогом магнитной записи (6).

Полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о том, что скрытое электрофотографическое изображение на поликристаллическом фотоэлектрете обусловлено закреплением электронов на глубоких локальных уровнях, возникающих на границах кристаллических зерен. Начальный кратковременный спад поляризации фотоэлектрета и связанная с ним регрессия скрытого электрофотографического изображения, очевидно, обусловлены освобождением электронов с неглубоких уровней. В случае обычной электрофотографии, связанной с адсорбцией ионов на поверхности диэлектрика, образование скрытого электрофотографического изображения обусловлено локализацией электронов преимущественно на неглубоких уровнях, что приводит к быстрой регрессии скрытого изображения и спаду поверхностного заряда до нуля. Возможно, что детальное исследование закона регрессии скрытого электрофотографического изображения позволит определить энергии активации, соответствующие различным локальным уровням, участвующим в образовании скрытого электрофотографического изображения.

Исследованная в настоящей работе связь между явлением постоянной внутренней фотополяризации и образованием скрытого электрофотографического изображения представляет интерес и с другой точки зрения. Отдельные кристаллические зерна исследованной нами поликристаллической серы являются одновременно зернами электрофотографического слоя. С другой стороны, нами было показано (5), что для монокристаллов серы имеет место экситонный механизм деполяризации фотоэлектрета при его освещении. Отсюда следует, что образование скрытого электрофотографического изображения на поликристаллической сере непосредственно связано с процессом экситонного возбуждения каждого зерна электрофотографического слоя. Это не означает, что на отдельном зерне не может быть получено элементов электрофотографического изображения и что разрешающая способность электрофотографического слоя целиком определяется размерами зерна. Нами получались электрофотографические изображения на больших монокристаллах серы и антрацена, в которых предварительно создавалось фотоэлектретное состояние. Возможно, что в этом случае скрытое электрофотографическое изображение было обусловлено локализацией электронов на уровнях, связанных с дефектами структуры.

В проведении настоящей работы принимали участие А. И. Делова и А. Н. Глаголев.

Автор приносит глубокую благодарность акад. А. В. Шубникову за внимание к работе и обсуждение ее результатов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Nadjakoff, Phys. Zs., 39, 6, 226 (1938). ² Г. Наджаков, Н. Т. Кашукеев, Изв. на Българск. акад. на наук., сер. физ., 2, 321 (1951). ³ Г. Наджаков, Н. Т. Кашукеев, Изв. на Българск. акад. на наук., сер. физ., 3, 103 (1952). ⁴ В. М. Фридкин, Кристаллография, 1, 5, 557 (1956). ⁵ В. М. Фридкин, Кристаллография, 1, 6, 692 (1956). ⁶ В. М. Фридкин, Кристаллография, 2, 1, 130 (1957). ⁷ В. М. Фридкин, Т. Н. Герасимова, ДАН, 113, № 3 (1957).

Е. Д. ЩУКИН, Ю. В. ГОРЮНОВ, Н. В. ПЕРЦОВ и В. Н. РОЖАНСКИЙ
О ПРИРОДЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 IV 1957)

Как было ранее нами показано, обычно наблюдаемые при растяжении монокристаллов цинка деформационные скачки величиною от 0,5 до 20 μ имеют сложную структуру и являются суммой ряда элементарных скачков,

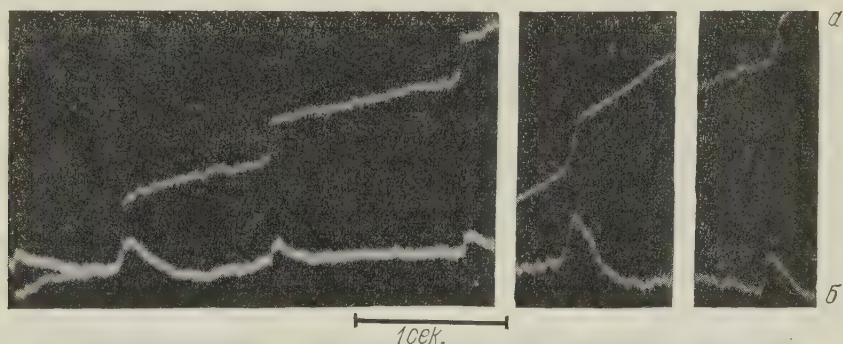


Рис. 1. Малые скачки на кадмии: *a* — запись деформации, *б* — запись фронта скачка электрического сопротивления

происходящих в различных сечениях кристалла. Лавина элементарных скачков вызывается локализованным в одном сечении кристалла инициирующим скачком, который оценивался величиною от 700 до 2100 \AA ^(1,2).

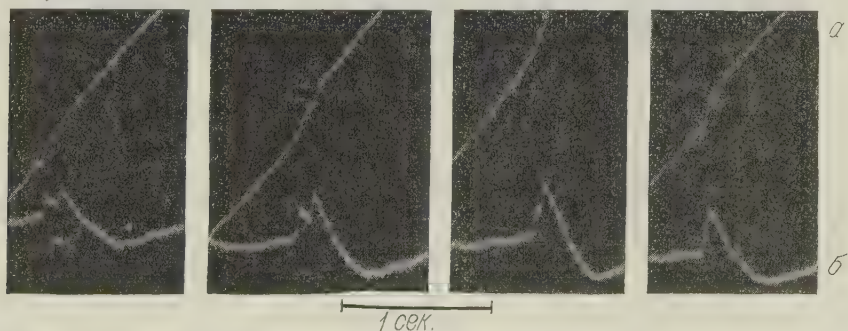


Рис. 2. Малые скачки на олове: *a* — запись деформации, *б* — запись фронта скачка электрического сопротивления

Необходимость исследования элементарных сдвигов потребовала резкого снижения инерционности прибора и повышения его чувствительности до 50 \AA ⁽³⁾. Растяжение монокристаллов диаметром от 0,4 до 0,8 мм из весьма

чистых (99,99%) цинка, кадмия, олова, свинца и алюминия производилось при постоянной нагрузке, несколько превышающей предел текучести, при комнатной температуре. Во всех случаях, кроме алюминия, одновременно с деформацией записывалось изменение электрического сопротивления образца.

В процессе растяжения для цинка, кадмия и олова записаны многочисленные малые скачки от $150\text{--}200\text{ \AA}$ до 2000 \AA с длительностью от $1\text{--}3$ до 30 мсек. (рис. 1 и 2). Изредка наблюдались скачки до $10\text{--}15$ тыс. \AA , обычно-

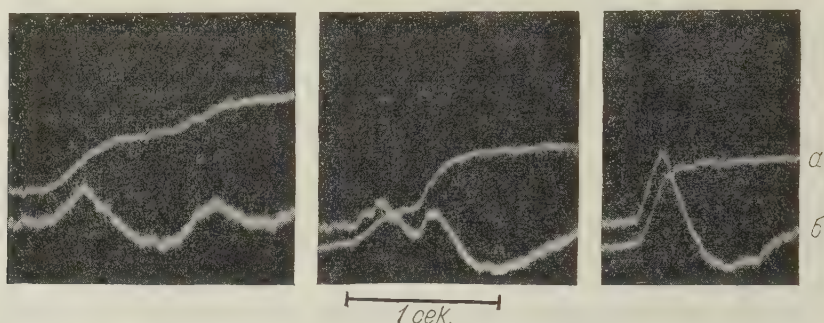


Рис. 3. Длительные скачки на олове: а — запись деформации, б — запись фронта скачка электрического сопротивления

венно состоящие из нескольких меньших. Были записаны также (особенно для олова, рис. 3) значительно менее ярко выраженные скачки от 1 до 5 тыс. \AA с длительностью $100\text{--}250$ мсек и более, граничащие с тем, что следует называть уже не скачком, а более или менее резкими неоднородностями — ускорениями течения длительностью порядка 1 сек. и более. Последние,

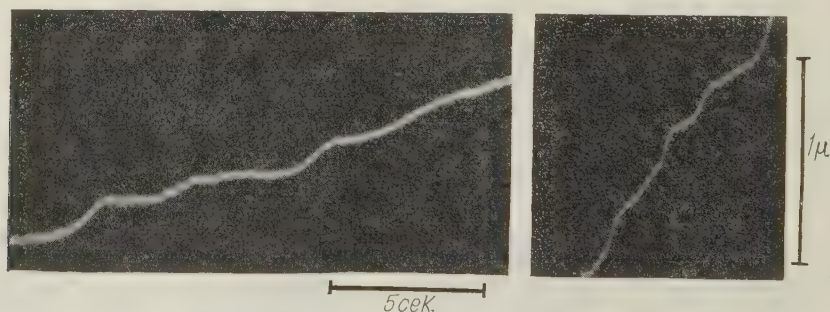


Рис. 4. Запись неоднородной деформации алюминия

наряду с ярковыраженными скачками, с одной стороны, и участками совершенно однородного течения — с другой, имели место как на олове, так и на цинке и кадмии.

Тщательным микроскопическим исследованием деформированных кристаллов установлено, что наблюдавшиеся деформационные скачки обусловлены сдвигообразованием, а не двойникованием.

Число наблюдаемых скачков возрастает с уменьшением их величины (во всяком случае, до $250\text{--}300\text{ \AA}$); большая вероятность появления малых скачков указывает на то, что, по-видимому, не существует минимальной величины скачка, но можно говорить о верхней границе элементарного сдвига, локализованного в одной зоне скольжения.

На монокристаллах алюминия и свинца ярко выраженной скачкообразности не обнаружено. Образцы из спектрально-чистого алюминия дали,

однако, отчетливые неоднородности течения (рис. 4), напоминающие длительные скачки на олове.

Эти новые данные относительно малых скачков на различных металлах подтверждают высказанное ранее в связи с исследованием больших, до 20—30 μ , скачков на цинке предположение о прорыве лавины дислокаций, накопившейся возле некоторого препятствия в плоскости скольжения, как причине элементарного деформационного скачка ⁽²⁾. Для подготовки лавинного сдвигообразования выгодно с этой точки зрения наличие одной или преимущественной системы скольжения как в гексагональной структуре цинка и кадмия, так и тетрагональной — олова. Наличие же нескольких равноправных систем скольжения (кубическая гранецентрированная структура алюминия, свинца) не будет способствовать накоплению лавины дислокаций. Действительно, на алюминии и особенно свинце отчетливой скачкообразности при тех же условиях эксперимента нами не обнаружено.

Наблюдавшиеся нами в их динамике деформационные скачки и плавное течение естественно сопоставить с так называемыми грубыми и тонкими линиями скольжения ⁽⁴⁾. Для объяснения возникновения грубого скольжения были развиты представления о формировании сбросовых групп возле границ блоков, сидячих дислокаций, включений и т. п. ^(5, 6).

Подобные образования, в зависимости от их рода, интенсивности и характера рассасывания, могут давать не только быстрые скачки, но и менее яркие формы неоднородности течения, которые естественно ожидать и тогда, когда условия для формирования ярко выраженных скачков неблагоприятны (кубическая гранецентрированная решетка чистых металлов) *.

Таким образом, неоднородности течения наряду с наиболее ярким их проявлением — быстрыми скачками должны рассматриваться как общее явление, обусловленное дислокационной природой пластической деформации.

Отдел дисперсных систем Института физической химии
Академии наук СССР,

Поступило
3 IV 1957

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, Е. Д. Щукин, ДАН, 105, 80 (1955).
² В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, Е. Д. Щукин, Физика металлов и металловедение, 3, 113 (1956). ³ Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, В. Н. Рожанский, Приборы и техника эксперимента, № 2, 98 (1957). ⁴ N. F. Mott, Nature, 175, 365 (1955).
⁵ N. F. Mott, J. Phys. Soc. Japan, 10, 650 (1955). ⁶ G. W. Ardley, A. H. Cottrell, Proc. Roy. Soc., 219, 328 (1953).

* Даже при наличии нескольких равноправных систем скольжения можно допустить формирование и быстрый выход весьма малых лавин, которые чувствительность установки пока не позволяет обнаружить.

И. Б. БОРОВСКИЙ, К. П. ГУРОВ и Ю. Г. МИЛЛЕР

ВЛИЯНИЯ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА НА САМОДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА В РАЗБАВЛЕННЫХ α -ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 VIII 1957)

Диффузионная подвижность атомов является важной физической и технической характеристикой сплавов. По характеру изменения коэффициента самодиффузии в зависимости от состава сплава можно судить о характере изменения сил связей в этих сплавах.

Наши исследования электронного энергетического спектра разбавленных твердых растворов ⁽¹⁾ и анализ данных других авторов ⁽²⁾ привели нас к развитию модельных представлений об особом характере электронного спектра таких систем и наличия у них дополнительных локальных сил связей в случае, если основой разбавленного твердого раствора является переходный металл, атомы которого имеют «дефектные» (недостроенные) $(n-1)d$ - и $(n-1)f$ -электронные оболочки.

Для изучения влияния на самодиффузию железа Cr, Mo и W было выплавлено по шесть сплавов каждой системы с содержанием второго компонента от $\sim 0,1$ до 4 ат. % (легирующая примесь). Основой при выплавке сплавов служило электролитическое железо, прошедшее специальный рафинировочный водородный отжиг ⁽³⁾ с чистотой порядка 99,9%. Сплавы выплавлялись в корундизовых тиглях на высокочастотном генераторе под вакуумом 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. После выплавки сплавы подвергались гомогенизационному отжигу (1100°, 10 час.) холодной деформации и рекристаллизационному отжигу. В результате этого получена крупнозернистая структура с размерами зерен порядка 1 мм, что позволило уменьшить эффект граничной диффузии при отжиге в низкотемпературной α -области.

Из сплавов вытачивались плоскопараллельные образцы диаметром 15 мм и толщиной 6 мм. На образцы электролитическим способом наносился тонкий слой радиоактивного железа Fe⁵⁹. Диффузионный отжиг образцов проводился в запаянных кварцевых ампулах с остаточным давлением воздуха 10^{-3} мм рт. ст. Постоянство температуры во время отжига поддерживалось с точностью $\pm 2^\circ$ с помощью мостиковой схемы, в которой датчиком служил платиновый термометр сопротивления. Время изотермического отжига изменялось в зависимости от температуры от 50 до 500 час.; толщина диффузионного слоя получалась при этом в пределах 100—150 μ .

Коэффициенты самодиффузии Fe в сплавах определялись одним из методов плоскопараллельного снятия слоев ⁽⁴⁾, представлявшим комбинированный способ поочередного механического снятия слоев и анодного растворения тонкого слоя активной поверхности образцов.

На рис. 1, 2, и 3 показаны кривые зависимости коэффициента самодиффузии железа от концентрации Cr, Mo и W. Экспериментальные точки получены как средние для трех-четырех образцов одного и того же состава; отклонения от средних значений не превышали $\pm 10\%$.

На всех кривых коэффициент самодиффузии сначала уменьшается, проходит через минимум при концентрациях порядка $\sim 0,1$ ат. %, затем растет, достигая максимума при концентрациях порядка ~ 1 ат. %, после чего в исследованной области концентраций второго компонента (до ~ 4 ат. %) изменяется лишь незначительно. Наличие четко выраженного

«провала» в начальной области является характерной особенностью концентрационных кривых коэффициента самодиффузии в разбавленных твердых растворах на основе переходных металлов. Эту характерную особенность можно объяснить на основе развитого нами модельного представления ⁽⁵⁾.

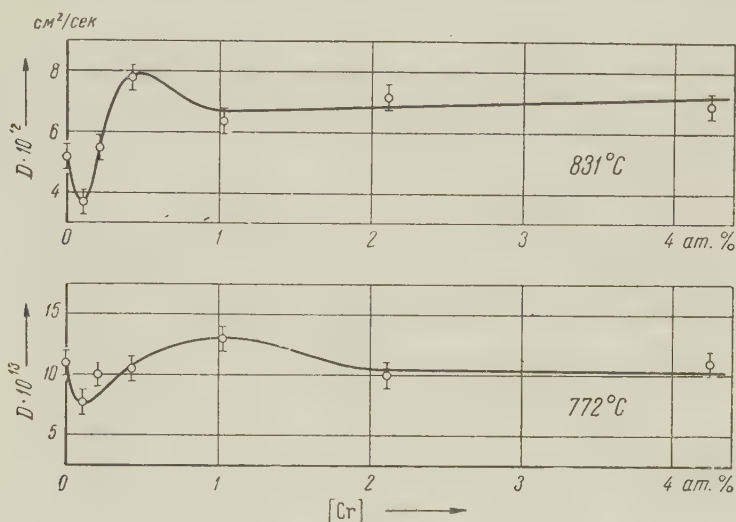


Рис. 1

Примесь замещения (или внедрения), попадая в металл отдает в обобщенную полосу проводимости спектра системы свои электроны с самой внешней оболочки (в случае примеси переходного элемента возможен также переход в полосу проводимости части электронов с «дефектной» оболочки

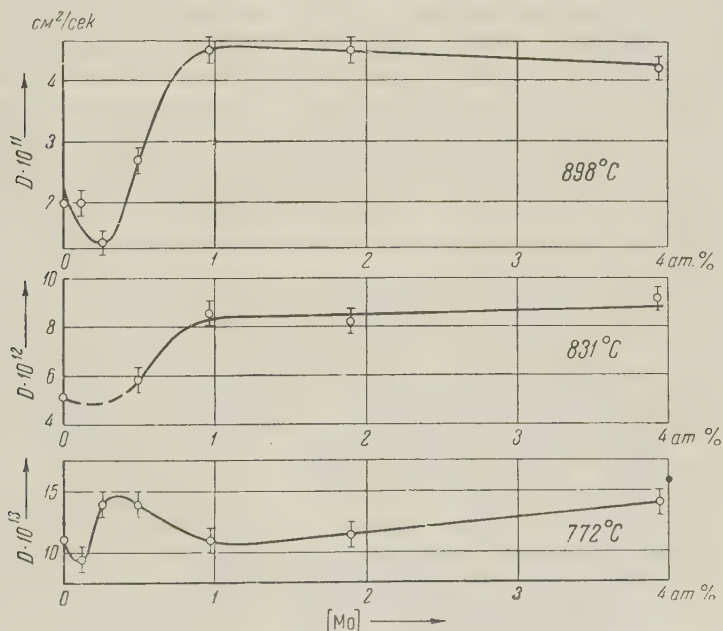


Рис. 2

атома примеси (см. ⁽⁶⁾). В общем случае зарядность атомного остова примеси отлична от зарядности остальных атомных остовов. Избыточная зарядность

(могущая быть обоих знаков) примеси рассматривается как возмущение, приводящее к деформации полос энергетического одноэлектронного спектра системы. Этот возмущающий потенциал — короткодействующий. Поэтому деформация электронного энергетического спектра имеет локальный характер и в результате происходит пространственное перераспределение элект-

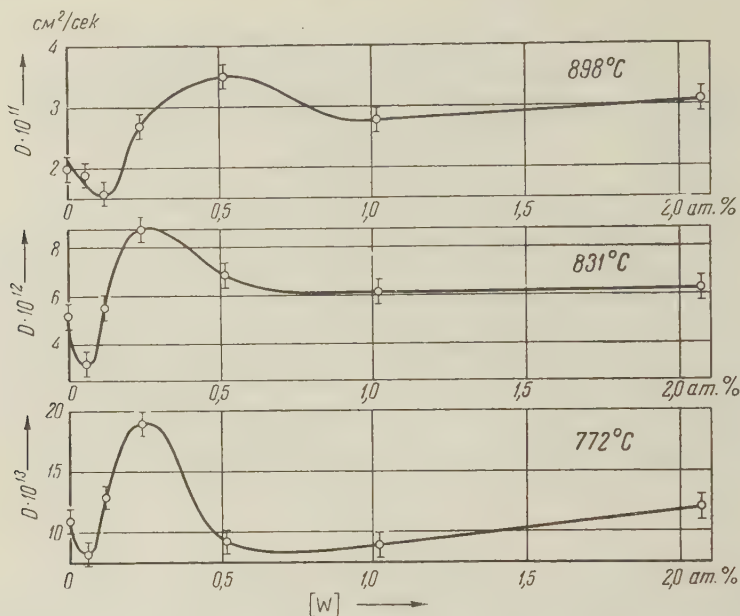


Рис. 3

тронов неполностью заполненных полос (для выравнивания энергий электронов по уровню Ферми). Такое перераспределение затрагивает электроны «дефектных» оболочек атомных остовов металла-основы, вследствие чего меняется зарядность соответствующих атомных остовов в области, где эффективен потенциал возмущения избыточного заряда примеси.

Теоретически изменение эффективной зарядности атомных остовов основы можно рассматривать как появление в соответствующих узлах кристаллической решетки «индуцированных» примесей. Знак избыточной зарядности всегда противоположен знаку избыточной зарядности основной примеси. Поэтому между основными и индуцированными примесями появляется дополнительная направленная связь, в результате чего образуются устойчивые блоки упрочнения (ближний порядок). При перекрытии сфер действия потенциалов возмущения основных примесей появляются интерференционные эффекты, ослабляющие упрочняющее действие блоков. При полном перекрытии сфер действия примесей, когда основные примеси начинают взаимодействовать между собой, блоки исчезают и устанавливается межатомная связь, характерная для сплавов.

Таким образом, существует оптимальная концентрация примеси, при которой действие блоков наиболее эффективно, и верхний предел концентраций для существования блоков. Это находит свое отражение в ходе кривой зависимости коэффициента самодиффузии от концентрации примеси. Для атомов внутри блоков затруднена их подвижность в силу наличия дополнительной направленной связи. При росте концентрации примеси от нуля растет число блоков и, следовательно, уменьшается коэффициент самодиффузии. При концентрации примеси, соответствующей «плотной упаковке» блоков, кривая коэффициента самодиффузии имеет минимум. При дальнейшем возрастании концентрации примеси, в области перекрытия блоков, атомы имеют уже не одну, а несколько дополнительных направленных

взадей; «интерференционные» эффекты приводят к уменьшению ограничений подвижности атомов и к увеличению коэффициента самодиффузии.

Модельные представления развиты для абсолютного нуля температуры и идеальной кристаллической структуры. Температурный фактор искажает явление, однако приведенные результаты показывают, что качественно ход кривой коэффициента самодиффузии соответствует ожидаемому. Эффекты самодиффузии по границам зерен структуры лишь слабо искажают полученные концентрационные кривые. В этом нас убеждает совершенно аналогичная форма кривых зависимости коэффициента линейного расширения от концентрации второго компонента, полученных на этих же образцах⁽⁷⁾ (линейное температурное расширение есть чисто объемный эффект).

Наличие на экспериментальных кривых довольно четкого минимума дает возможность грубо оценить размеры блоков (эффективный радиус действия потенциала избыточного заряда примеси). Обозначим концентрацию (в ат.%) примеси, соответствующую минимуму через c_{\min} и примем, что блоки имеют сферическую форму. Тогда

$$c_{\min} = \frac{N_{\text{пр}}}{N} \cdot 100 = \frac{(V/\frac{4\pi}{3} R_{\text{эфф}}^3)}{(V/V_{\text{яч}})x} \cdot 100 = \frac{V_{\text{яч}}}{\frac{4\pi}{3} R_{\text{эфф}}^3 \cdot x} \cdot 100.$$

Здесь N — число узлов кристаллической решетки, $N_{\text{пр}}$ — число атомов примеси, V — объем системы, $V_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки для данной кристаллической структуры (для α -твердого раствора $V_{\text{яч}} = a^3$, где a — постоянная объемно-центрированной кубической решетки), x — число узлов на ячейку (в нашем случае $x=2$). Отсюда $R_{\text{эфф}} = 12^{1/3} a c_{\min}^{-1/3}$.

Оценка по этой формуле в случае самодиффузии в α -железе для эффективного радиуса действия исследованных примесей дает значения порядка 10 Å, что согласуется с полуэмпирическими оценками Мотта⁽⁸⁾ радиуса экранирования примесей, исходя из данных по остаточному электросопротивлению⁽²⁾. Следует отметить, что наша оценка размеров блока несколько завышена, так как в расчетную формулу подставлялось значение c_{\min} , определявшееся из опытной кривой. Однако наша нулевая точка концентрации не соответствует идеально чистому железу. Если определять значение c_{\min} от истинного нуля, то для размера блока получится меньшее значение. Положение точки максимума кривой тоже может быть использовано для оценки эффективного радиуса действия примеси. Концентрация в точке максимума соответствует началу прямого взаимодействия между примесями, т. е. расстоянию между ними, равному их эффективному радиусу действия. Имеем:

$$c_{\max} = \frac{N_{\text{пр}}}{N} \cdot 100 = \frac{(V/R_{\text{эфф}}^3)}{(V/V_{\text{яч}})x} \cdot 100 = \frac{V_{\text{яч}}}{R_{\text{эфф}}^3 \cdot x} \cdot 100.$$

Приведенные две оценочные формулы дают возможность составить соотношение, доступное опытной проверке: $c_{\max} \approx 4,2 c_{\min}$.

Как видно из наших кривых, это соотношение удовлетворительно выполняется, что можно рассматривать как дополнительное подтверждение наших модельных представлений.

Институт по металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
19 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Боровский, К. П. Гуров и др., Изв. АН СССР, сер. физ., № 10 (1957).
² J. Friedel, Adv. Phys., 3, № 12 (1954). ³ G. Rengstorf, H. Goodwin, J. Metals, 7, № 3 (1955). ⁴ И. Б. Боровский, Ю. Г. Миллер, А. П. Щербачев, Сборн. Исследования по жаропрочным сплавам, 2, Изд. АН СССР, 1957. ⁵ И. Б. Боровский, К. П. Гуров, Сборн. Исследования по жаропрочным сплавам, 3, Изд. АН СССР, 1958. ⁶ H. Jones, Phil. Mag., 44, № 355 (1953). ⁷ Ю. Г. Миллер, ДАН, 118, № 3 (1958). ⁸ N. Mott, Progr. Met. Phys., 3, 76 (1952).

Ю. А. СКАКОВ, И. Н. ЧЕРНИКОВА и А. В. ШАРШАТКИНА
О СТРУКТУРЕ И СОСТАВЕ КАРБИДА НИЗКООТПУЩЕННОЙ СТАЛИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 VII 1957)

До сих пор в нашей литературе дискутируется вопрос о природе карбида образующегося при низком отпуске стали. Первоначальный вывод М. П. Арбузова и Г. В. Курдюмова ⁽¹⁾ об отличии структуры карбида низкоотпущенной стали от структуры цементита был впоследствии отвергнут М. П. Арбузовым ⁽²⁾. В то же время Е. И. Онищик и Я. С. Уманский ⁽³⁾ показали, что интерференционные эффекты, наблюдавшиеся М. П. Арбузовым, И. В. Исайчевым и Г. В. Курдюмовым, могут быть связаны с образованием карбида с компактной гексагональной решеткой металлических атомов типа ϵ -нитрида железа.

Неясен также вопрос о составе низкотемпературной карбидной фазы. Авторы работы ⁽³⁾ указывали, что состав метастабильного карбида не может существенно отличаться от состава цементита Fe_3C , но в более поздних работах этому карбиду приписывается состав $\text{Fe}_{2,6}\text{C}$ и даже Fe_2C . Джерм ⁽⁴⁾, сопоставляя свои результаты измерения объема элементарной ячейки гексагонального « ϵ -карбида» с данными для карбида, изученного в работе

Таблица 1

№№ линии	Отпуск при 400°		Отпуск при 200°		
	I	d/n , кХ*	I	d/n , кХ*	(hkl) (гексагон. яч.)
1	о.о.сл.	2,53	—	—	—
2	сл.	2,40	—	—	—
3	—	—	сл.	2,37	(100)
4	сл.	2,24	—	—	—
5	с.	2,16	сл.	2,16	(002)
6	—	—	о.с.	2,08	(101)
7	с.	2,04	—	—	—
8	ср.	1,88	о.сл.	1,86	—
9	о.о.сл.	1,69	—	—	—
10	ср.	1,62	ср.	1,61	102
11	о. сл.	1,56	—	—	—
12	о.о.сл.	1,43	—	—	—
13	сл.	1,36	ср.	1,37	110
14	о.о.сл.	1,29	—	—	—
15	сл.	1,24	ср.	1,23	103
16	ср.	1,19	—	—	—
17	ср.	1,15	ср.	1,16	112
18	ср.	1,12	—	—	211

* Ошибка не превосходит 0,01 Å.

200° (рис. 1), а также измерения и расчет интенсивностей однозначно показывают, что карбид низкоотпущенной стали имеет гексагональную решетку

Хофера и др. ⁽⁵⁾ и которому приписан состав Fe_2C , допускает, что гексагональный карбид в стали обогащен углеродом по сравнению с цементитом.

Нами проведено электронографическое исследование отпуска углеродистой стали состава (в %): С 0,58%, Мп 0,10%, Si 0,08%, S 0,033%, Р 0,005% и N 0,017%. Образцы подвергались закалке в воде и отпуску при температурах 100; 200 и 400° в течение 1 часа. После тщательной металлографической подготовки образцов с использованием глубокого электролитического травления (в водном растворе KCl с добавкой лимонной кислоты) снимались электронограммы «на отражение». С образца, отпущенного при 100°, не удалось получить удовлетворительной электронограммы. Результаты, полученные для образцов после отпуска при 200 и 400°, приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 1.

Индексирование линии электронограммы образца, отпущенного при

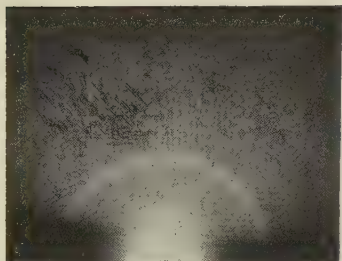


Рис. 1. Электронограмма образца после отпуска при 200° (гексагональный карбид)



Рис. 2. Электронограмма образца после отпуска при 400° (цементит)

плотной упаковкой железных атомов; размеры элементарной ячейки $a = 2,73 \text{ \AA}$, $c = 4,34 \text{ \AA}$. На электронограмме образца после отпуска при 200° имеется «лишняя» линия $d/n = 1,86$ очень слабой интенсивности, совпадающая с линией, характерной для цементита. Возможно, отпуск при 200° приводит к образованию небольшого количества цементита, несколько характерных линий которого накладываются на линии « ϵ -карбида». После отпуска при 400° гексагональный карбид практически отсутствует.

На электронограмме гексагонального карбида отсутствуют отражения индексами $(00l)$ и (hkl) с $h + k = 3n$ при $l \neq 2n$, т. е. структура карбида оказывается идентичной одной из структур ϵ -фазы системы железо — азот, исследованных З. Г. Пинскером и С. В. Кавериним (?). Анализ интенсивностей отражений приводит к выводу, что неметаллические атомы (атомы углерода) располагаются статистически равномерно в октаэдрических порах гексагональной компактной решетки, образованной атомами железа. Понятно, что такая структура может возникать в широкой области концентраций и формула Me_2X определяет лишь предельное содержание неметаллического компонента.

Для выяснения вопроса о содержании углерода в карбиде низкоотпущенной стали были сделаны геометрические расчеты.

При проведении геометрических расчетов за исходные были взяты размеры элементарной ячейки ϵ -фазы системы железо — азот, т. е. соединения, для которого имеются достоверные данные о составе. Как известно, предельное содержание азота в ϵ -фазе отвечает составу Fe_2N (⁶). Принимая для неметаллических атомов (С и N) эффективные значения атомного радиуса в фазах внедрения типа Me_2X ($r_c = 0,73$ и $r_N = 0,69$) и исходя из максимальных размеров ячейки Fe_2N ($a = 2,765$, $c = 4,41 \text{ \AA}$ (⁷)), мы получили следующие размеры элементарной ячейки для фазы Fe_2C стехиометрического состава: $a = 2,93$, $c = 4,62 \text{ \AA}$ *.

Путем линейной интерполяции по изменению объемов элементарной ячейки гексагональной координации, построенной из железных атомов, в зависимости от содержания углерода, мы получили для « ϵ -карбида» содержание углерода около 16 ат. %. Расчет по изменению периода a дает 18 ат. % С. Таким образом, можно предполагать, что состав « ϵ -карбида» примерно описывается формулой Fe_4C .

Авторы выражают благодарность С. В. Каверину, Т. В. Курдюмову, Я. С. Уманскому за обсуждение результатов работы.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
5 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Арбузов, Г. В. Курдюмов, ЖТФ, 10, в. 3 (1940). ² М. П. Арбузов, ДАН, 73, № 1 (1950). ³ Я. С. Уманский, Тр. Московск. инст. стали, 28 (1949). ⁴ K. H. Jack, J. Iron and Steel Inst., 169, 1 (1951). ⁵ L. Hofer, E. M. Sohn, W. Peebles, J. Am. Chem. Soc., 71, 189 (1949). ⁶ Я. С. Уманский, Физическое металловедение, М., 1955. ⁷ З. Г. Пинскер, С. В. Каверин, ДАН, 96, № 3 (1954).

* По данным работы (⁵) для железного карбида со структурой типа Fe_2N $a = 2,749 \text{ \AA}$, $c = 4,320 \text{ \AA}$. Расхождение этих данных с результатами нашего расчета, возможно, связано с тем, что авторы работы (⁵) имели дело с фазой неопределенного состава. Это мнение подтверждается простым сопоставлением размеров ячейки гексагонального карбида железа, полученных в работе (⁵), с приведенными выше данными (⁷) для нитрида Fe_2N .

А. М. ТЮТИКОВ и А. И. ЕФРЕМОВ

ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ УМНОЖИТЕЛИ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ДЛИННОВОЛНОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 VII 1957)

Одним из важных вопросов техники спектроскопии в вакуумной области рентгеновского спектра является вопрос о выборе приемника. Вследствие сильного поглощения излучения в области $20-600 \text{ \AA}$ такие привычные приемники как фотопластинка ⁽¹⁾, газовый счетчик ^(2,3) становятся капризными

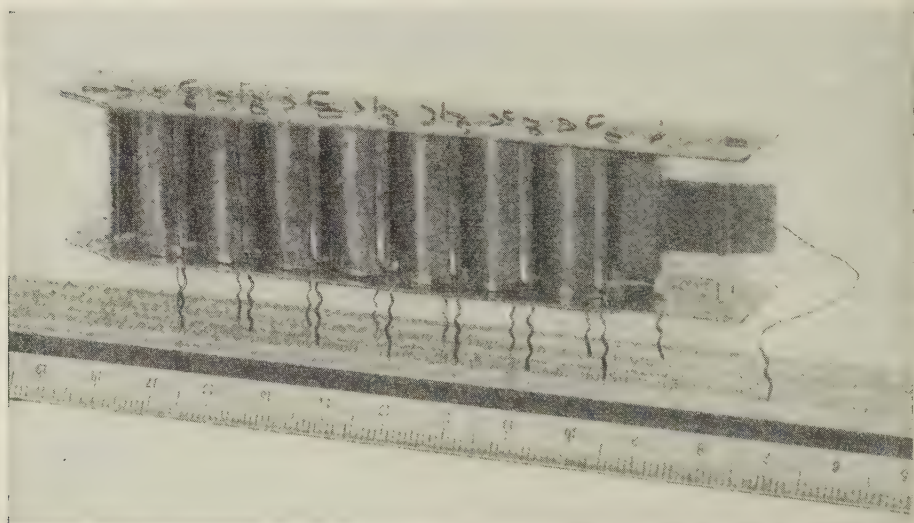


Рис. 1. Общий вид вторично-электронного умножителя

ными, мало эффективными или очень неудобными в работе. Эффективность этих приемников резко падает с увеличением длины волны. Так, эффективность счетчика Гейгера с окном в виде целлулоидной пленки 1000 \AA в районе 400 \AA составляет всего несколько десятых процентов, из-за поглощения в окне.

Применение вторично-электронного умножителя открытого типа (умножитель помещается в вакуумном объеме спектрометра без разделительных окошек и излучение падает непосредственно на фотокатод) в качестве приемника, при всех прочих преимуществах фотоэлектрической регистрации, исключает поглощение в окне и делает приемник очень удобным в работе.

Очевидно, что к такому вторично-электронному умножителю, наряду с обычными требованиями, как-то: большой коэффициент усиления, малый фон, большая эффективность, большая токовая устойчивость, добавляется

требование большой устойчивости параметров при пребывании на воздухе.

Удовлетворить перечисленные требования могут умножители с диодами, изготовленными из активированных кислородом при определенной температуре сплавов легкой компоненты (Mg, Be, Al) с тяжелой (Cu, Ni).

Описанные в работе (4) умножители из сплава Cu—Mg имеют недостаточную устойчивость к пребыванию на воздухе. Из данных литературы (5, 6) можно было сделать заключение о большой устойчивости к пребыва-

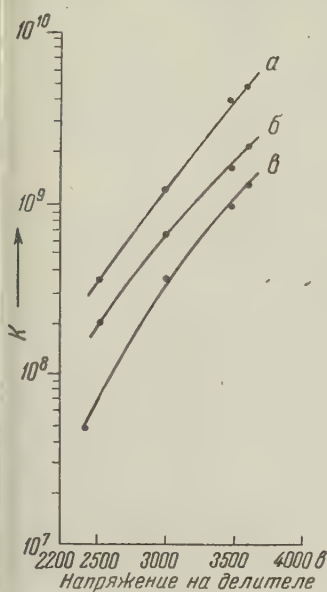


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления вторично-электронного умножителя из бериллиевой бронзы от напряжения на делителе. Хранение в воздухе влажностью 80%. *а*—0 час., *б*—309 час., *в*—966 час.

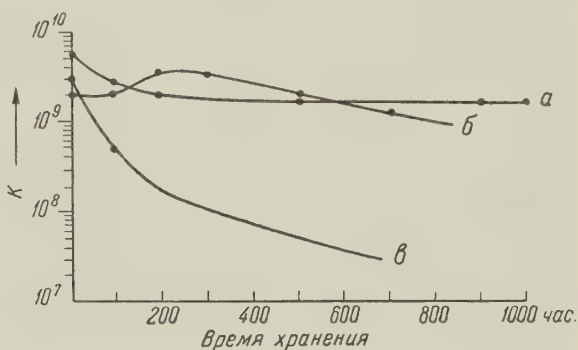


Рис. 3. Изменение коэффициента усиления вторично-электронного умножителя из бериллиевой бронзы при хранении на воздухе. *а* — хранение в воздухе влажностью 80%, *б* — хранение в сухом воздухе. Напряжение на делителе при снятии кривых *а*, *б* 3600 в, *в* — умножитель из Cu—Al—Mg по (4). Хранение в воздухе

нию на воздухе активированной бериллиевой бронзы. Правда, в умножителях, описанных в (5), достигался небольшой коэффициент усиления $\sim 10^7$. Нами были изготовлены вторично-электронные умножители (с электростатической фокусировкой) из бериллиевой бронзы, в которых сочетался высокий коэффициент усиления с хорошей устойчивостью к пребыванию на воздухе.

Очищенные наждачной бумагой и изогнутые по шаблону эмитеры помещались в печь, находящуюся в металлической вакуумной системе. После достижения в системе вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. эмитеры нагревались до 840° , после чего в систему порциями напускался кислород до давления $3 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Активация прекращалась при поглощении 0,03 мг кислорода на 1 см^2 поверхности эмитеров. Остаточный кислород откачивался и эмитеры охлаждались в вакууме. При достижении 500° осуществлялся дополнительный напуск кислорода при том же давлении. После охлаждения эмитеры вынимались из системы и собирались на слюдяных платах (см. рис. 1). Полученные таким образом электронные умножители на 16 каскадах (включая фотокатод и коллектор) имеют коэффициент усиления $1 \div 2 \cdot 10^9$ при 3600 в на делителе умножителя

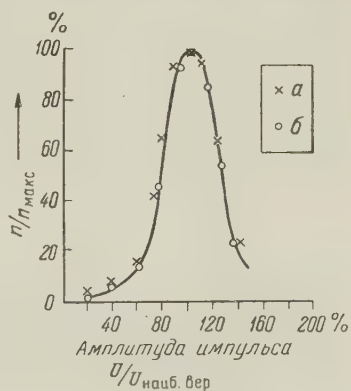


Рис. 4. Относительное распределение амплитуд импульсов от вторично-электронного умножителя из бериллиевой бронзы с никелевым фотокатодом. *а*—для $C_{K\alpha}$ (44 Å), *б*—для $Be_{K\alpha}$ (110 Å)

(см. рис. 2). Устойчивость коэффициента усиления при длительном пребывании в сухом воздухе и во влажном воздухе (80% влажности) характеризуют кривые рис. 3. Кривые для различных умножителей имеют незначительный разброс, но общее падение коэффициента усиления за 1000 час. хранения не превышает 3—5 раз. Фон 5—10 имп/мин. При работе в вакууме 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. и выходном токе коллектора до 10 μ а коэффициент усиления заметно не меняется за 1—2 часа работы. Период работы в приборе с ежедневным напуском воздуха исчисляется 3—5 месяцев, после чего коэффициент усиления снова может быть восстановлен повторной активацией при 650° или прогревом до 450°.

Подобные умножители с никелевым фотокатодом были с успехом применены для регистрации излучения в области 10—2000 Å. Эффективность вторично-электронного умножителя как приемника излучения характеризуется эффективностью фотокатода, так как эффективность системы электродов близка к 100%. Непосредственных измерений эффективности проведения не было, но имеющиеся данные по квантовому выходу в областях 1—2 Å и 1400—400 Å (^{7,8}) позволяют предположить, что эффективность вторично-электронного умножителя в области длинноволнового рентгеновского излучения и далекого ультрафиолетового должна быть не менее нескольких процентов. Правда, для работы в режиме счета импульсов знания квантового выхода недостаточно; необходимо знать вероятность вырывания одного или нескольких фотоэлектронов на один квант. Вследствие довольно сильного разброса импульсов напряжения от умножителя (рис. 4) по величине нам представляется целесообразным строить приемную схему по методу счета импульсов с нормирующим элементом — триггером, дозирующей емкостью, последующим интегрированием и автоматической записью на самописец типа ЭПП-09. Если отношение величины наиболее вероятного импульса от умножителя к порогу срабатывания схемы равно 10, то схему считают практически все импульсы. Если это отношение увеличить до 100, то для стабилизации напряжения, питающего электронный умножитель, достаточно феррорезонансного стабилизатора. Разрушающее время схемы с триггером может быть без труда доведено до 1 μ сек. и при правильном подборе входной цепи схема может считать без просчетов 50—100 тыс. имп/сек. Нижний же предел без труда может быть доведен до 10 имп/сек.

Таким образом, вторично-электронный умножитель из бериллиевой бронзы с фотокатодом из платины, золота, никеля является приемником весьма подходящим для исследований в области длинноволнового рентгеновского и далекого ультрафиолетового излучения.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность академ. А. А. Лебедеву за внимание и руководство работой.

Поступило
16 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. B. Skinner, Phil. Trans. Roy. Soc., A, **239**, № 801, 95 (1940). ² J. L. Rogers, F. C. Chalklin, Proc. Phys. Soc. London, B, **67**, № 412, 348 (1954). ³ А. П. Лукирский, Диссертация, ЛГУ, 1955. ⁴ Т. М. Лифшиц, Радиотехника и электроника, **1**, № 9, 1271 (1956). ⁵ J. S. Allen, Rev. Sci. Instr., **18**, № 10, 739 (1947). ⁶ E. R. Piere, G. G. Harvey, E. M. Cyorgy, R. H. Kingston, Rev. Sci. Instr., **23**, № 1, 8 (1952). ⁷ J. S. Allen, Rev. Sci. Instr., **12**, № 10, 484 (1941). ⁸ W. C. Watkins, N. Wainfan, G. L. Weissler, J. Appl. Phys., **26**, № 11, 1367 (1955).

Н. И. БАШИЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ БИХРОМАТА ТАЛЛИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 13 VIII 1957)

Литературные данные о бихромате таллия весьма ограничены и относятся в основном к прошлому веку (¹⁻⁵).

Еще в 1867 г. Карстаньен (⁵) высказал мнение, что трудно растворимые соединения таллия — его моно- и бихромат — могут быть использованы для количественного определения этого металла. Действительно, лучшим методом весового определения таллия, по признанию ряда авторов (⁶⁻⁸), является определение его в виде монохромата (⁹).

Таллий количественно в виде бихромата никем не определялся. Более того, это соединение считалось (¹⁰) непригодным для весового определения таллия. Осаждение его из раствора хлорной кислоты в строго ограниченных условиях использовалось в анализе (¹⁰) лишь для отделения Tl (I) от Pb (II) и Fe. Однако определение таллия в виде бихромата при осаждении его из кислых растворов представляет несомненный интерес, так как при этом представляется возможность проводить определение таллия при одновременном отделении его от основных сопутствующих ему элементов. Это преимущество метода особенно ценно для таллия — металла, относящегося к группе рассеянных элементов.

При исследовании водно-солевых систем, образованных монохроматом таллия и хромовым ангидридом, а также сульфатом таллия и хромовым ангидридом, нами было установлено, в частности, что бихромат таллия является инконгруэнтно растворимым соединением, полностью осаждающимся из растворов избытком хромового ангидрида. Это послужило теоретической основой для разработки метода количественного определения таллия в виде бихромата.

Для использования бихромата таллия в весовом анализе в качестве взвешиваемого соединения необходимо было найти условия количественного отделения его от маточного раствора при сохранении состава.

Было установлено, что бихромат таллия нерастворим, в частности, в ацетоне и этиловом спирте.

Для исследования бихромата таллия после промывания его названными растворителями применялся, в частности, фазовый дифференциально-термический анализ. Полученные на пирометре Курнакова кривые нагре-

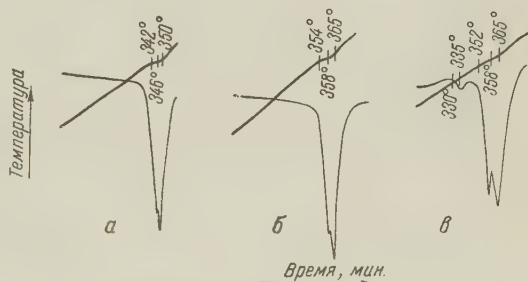


Рис. 1. Кривые нагревания бихромата таллия: а — непромытого, б — промытого ацетоном (такая же кривая — промытого этиловым спиртом), в — промытого водой и затем ацетоном

вания представлены на рис. 1. Первые две из них (рис. 1 а, б), относящиеся соответственно к бихромату таллия, хорошо отделенному от маточного раствора с помощью фильтров, и бихромату таллия, промытому ацетоном (или этиловым спиртом), аналогичны. Они характеризуются двумя эндотермическими эффектами. Визуальные наблюдения этих эффектов показали, что первый из них отвечает появлению жидкой фазы, второй соответствует полному плавлению соли. Температуры тепловых эффектов термометром несколько различны. Они, естественно, ниже на кривой нагревания непромытого бихромата таллия, который содержит, следовательно, некоторое количество сухого остатка маточного раствора.

Идентичный характер этих термограмм свидетельствует о том, что бихромат таллия не меняет своего состава при промывании его ацетоном или этиловым спиртом.

Кривая нагревания бихромата таллия, промытого водой и лишь затем ацетоном (рис. 1 в), характеризуется небольшим дополнительным эндотермическим эффектом, который проходит в твердом состоянии и отвечает полиморфному превращению монохромата таллия, фиксирующегося термографически при нагревании. Наличие этого эффекта свидетельствует о разложении бихромата таллия и, следовательно, подтверждает инконгруэнтный характер его растворения.

Таблица 1

Определение таллия в виде бихромата

№ п. п.	Взято для осаждения, г на 100 мл			Найдено* Tl_2SO_4 , г	Ошибка, мг
	Tl_2SO_4	CrO_3	H_2SO_4		
1	0,1000	0,25	—	0,0998	—0,2
2	0,1000	0,75	1	0,0998	—0,2
3	0,1000	0,75	10	0,0992	—0,8
3**	0,1000	0,75	10	0,0999	—0,1
4	0,1000	1,5	—	0,0999	—0,1
5	0,1000	1,5	10	0,0998	—0,2
5**	0,1000	1,5	10	0,1000	0,0
6	0,1000	2,25	18	0,0988	—1,2
6**	0,1000	2,25	18	0,0997	—0,3
7	0,1000	8,0	—	0,0998	—0,2

* Средние значения из нескольких определений.

** Осадок бихромата таллия выдерживался с маточным раствором, объем которого не превышал 100 мл, в течение 2—4 час. при охлаждении до 1—3°. В остальных определениях — 18—20 час. при комнатной температуре.

Характерно, что разложение бихромата таллия под воздействием воды на монохромат и хромовый ангидрид проходит очень медленно. Это представляет самостоятельный интерес и объясняется, вероятно, тем, что и би- и монохромат таллия являются трудно растворимыми соединениями.

Для нахождения условий количественного определения таллия в виде бихромата мы проводили систематическое исследование по осаждению его из нейтральных и кислых (серно-кислых и азотнокислых) растворов хромовым ангидридом, а также бихроматами натрия, калия и аммония.

Результаты по определению таллия в виде бихромата, некоторые из

которых представлены в табл. 1, доказывают возможность количественного определения таллия этим методом и тем самым опровергают имеющиеся в литературе (10) противоположные утверждения.

Полученные результаты позволили найти зависимость средней ошибки в определении таллия при осаждении его из сернокислых растворов хромовым ангидридом от различного соотношения этих компонентов в растворе. Эта зависимость дала возможность определить предельно допустимые для количественного осаждения таллия концентрации названных компонентов и установить оптимальные условия определения таллия.

Сравнение результатов анализов, проведенных при охлаждении раствора осадком бихромата таллия и при комнатной температуре, показывает (табл. 1), что в первом случае количественные результаты определения получают и в тех случаях, в которых без охлаждения они не имеют места.

Определение таллия в виде бихромата позволяет широко варьировать как концентрацию кислоты в растворе, так и концентрацию осаждающей

хромата. Полученный экспериментальный материал дает возможность для каждого частного случая определять необходимую для количественного осаждения таллия концентрацию хромового ангидрида в зависимости от концентрации кислоты в растворе.

В общем случае целесообразно осаждать таллий в виде бихромата для его количественного определения из растворов, содержащих до 10 г H_2SO_4 (или HNO_3) в 100 мл раствора, хромовым ангидридом (или бихроматом натрия), концентрация которого составляет в среднем 1 г в 100 мл жидкой фазы.

При осаждении таллия бихроматом калия или аммония результаты определения таллия получаются завышенные и только в некоторых случаях удовлетворительные.

Определение таллия в виде бихромата, как нам удалось установить, может проводиться не только весовым методом, но и косвенным объемным методом по количеству прореагировавшего осадителя.

В качестве одного из вариантов метода может быть и радиометрическое определение таллия в виде бихромата с использованием радиоактивного изотопа Tl^{204} .

Таблица 2

Определение таллия в виде бихромата в присутствии других металлов

№№ п.п.	Взято Ti_2SO_4 , г	Присутствуют	Найдено Ti_2SO_4 , г	Ошибка, мг
1**	0,1000	Сернокислые соли*: Zn, Cd, Al, Fe (III), Cu(II) по 1 г Ni, Co по 0,5 г In, Ga, Ge 0,1 г	0,0999 0,1000	-0,1 0,0
2**	0,1000	Азотнокислые соли: Ag, Bi, Hg (II) по 0,01 г	0,0997 0,1000	-0,3 0,0
3***	0,1000	Азотнокислые соли: Pb, Bi по 0,02 г Ag, Hg(II) по 0,01 г Ba 0,1 г	0,0999 0,1002	-0,1 +0,2
4**	0,1000	Все соли, указанные для №№ 1 и 2, в тех же количествах	0,0997 0,0999	-0,3 -0,1

* Количество сернокислых солей указано без кристаллизационной воды.

** Осаждение проводилось из сернокислых растворов.

*** Осаждение проводилось из азотнокислых растворов.

Предлагаемый новый метод количественного определения таллия имеет ряд преимуществ по сравнению с известными методами его определения. Основным преимуществом метода, наряду с другими, является возможность прямого определения таллия без предварительного отделения основных сопутствующих элементов. Эта возможность подтверждается результатами определения таллия в виде бихромата из кислых растворов, содержащих другие металлы. Некоторые из этих данных представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что непосредственное определение таллия в виде бихромата возможно в присутствии металлов, которые не образуют в условиях анализа нерастворимых соединений (табл. 2, № 1), вне зависимости от их концентраций. Кроме металлов, указанных в табл. 2, удовлетворительные результаты определения таллия получаются также

в присутствии Tl (III), Fe (II), Cr (III), Sb (III). Естественно, что число таких металлов может быть значительно увеличено.

Определение таллия в виде бихромата возможно также и в присутствии незначительных количеств металлов, осаждающихся хроматами (табл. 2, №№ 2, 3). Для этой группы металлов установлены предельно допустимые их концентрации.

Таким образом, показано, что количественное определение таллия в виде бихромата является одновременно и методом его количественного отделения от сопутствующих элементов, причем эта сложная задача решается простыми и легко доступными средствами.

Определение таллия в виде бихромата может широко применяться при анализе различных полупродуктов промышленного производства и всех других материалов, содержащих таллий. Возможности же количественного отделения таллия от сопутствующих элементов при количественном осаждении его в виде бихромата, помимо аналитического применения, имеют значительно более широкие перспективы использования.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
31 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Crookes, Chem. News, 8, 255 (1863). ² W. Crookes, J. Chem. Soc., 17, 142 (1864). ³ M. Helberling, Ann. Chem. Pharm., 134, 19, 19 (1865). ⁴ E. Willm., Ann. Chem. Phys., 4, 5, 59 (1865). ⁵ Dr. Carstanjen, J. Prakt. Chem., 102, 135 (1867). ⁶ L. Moser, A. Brukl, Monatsh., 47, 709 (1926). ⁷ J. R. A. Andersen, Anal. Chem., 25, 111 (1953). ⁸ С. А. Сонгина, Редкие металлы, 1955, стр. 292. ⁹ Н. И. Башилова, Химия редких элементов, в. 3, 105 (1957). ¹⁰ O. L. Forchheimer, R. P. Epple, Anal. Chem., 23, 10, 1445 (1951).

А. Н. БАШКИРОВ и В. В. КАМЗОЛКИН

СИНТЕЗ ЭТАНОЛА ИЗ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 12 VII 1957)

Каталитическое восстановление двуокиси углерода водородом при нормальном давлении обычно приводит к образованию углеводородов и окиси углерода. В качестве основного продукта при этом образуется метан; выход жидких углеводородов составляет 20—40 г на 1 м³ газовой смеси CO₂: H₂ = 1:3 (1-5).

Проведение синтеза из CO₂ и H₂ под давлением на окисных катализаторах приводит к образованию главным образом метанола (6-8). Наряду с метанолом, в зависимости от условий проведения процесса и состава катализаторов, образуется некоторое количество высших спиртов (этанол, пропанол, бутанол и др.) (9, 10). Это дало нам основание поставить исследование, имеющее целью осуществить на-
правленный синтез этанола из CO₂ и H₂. Для этого было испытано большое количество различных катализаторов и изучено влияние различных факторов (давление, температура, состав исходного газа и др.) на процесс синтеза.

Синтез осуществлялся на установке высокого давления, неоднократно описанной в наших предыдущих работах (11). При работе в условиях рециркуляции отходящие газы циркуляционным насосом возвращались в синтез. Свежий газ подавался непосредственно в реактор.

Перед пуском в синтез катализаторы подвергались восстановлению водородом.

Получаемые при синтезе продукты подвергались анализу. Водный конденсат из приемника, представляющий собой бесцветную, слегка мутную жидкость со следами масла, подвергался фракционной разгонке на колонке с высокой разделительной способностью на фракции метилового, этилового и пропилового спиртов. Спирты — бутиловый и высшие — присутствовали в очень небольших количествах. Отходящие газы пропускались через угольный адсорбер, в котором происходило улавливание углеводородов и летучих кислородсодержащих продуктов. После десорбции продукты реакции анализировались.

Таблица 1

Влияние различных факторов на состав получаемых продуктов

Температура, °C	Давление, ат.	Объемная скорость, л/л·час	Отн. CO ₂ :H ₂ в исходной газовой смеси	Содержание спиртов в конденсате, вес. %	Фракционный состав спиртов, вес. %				
					до 72°	72	82°	82	94°
335	200	300	1:3	21,3	60,8	22,3			16,9
350	200	300	1:3	16,6	16,9	74,6			8,5
370	200	300	1:3	12,2	20,5	45,2			34,3
350	200	300	1:3	16,6	16,9	74,6			8,5
350	250	300	1:3	12,5	46,6	36,2			17,2
350	300	300	1:3	13,7	53,3	30,7			16,0
350	350	300	1:3	14,7	59,8	25,6			14,6
350	400	300	1:3	10,8	66,6	33,4			0
350	200	300	1:1,7	10,8	32,4	50,2			20,4
350	200	300	1:3	16,6	16,9	74,6			8,5
350	200	300	1:20	6,8	6,7	68,2			25,1

Были испытаны различные осажденные катализаторы, приготовленные на основе железа, кобальта и никеля, а также плавленные железные катализаторы (типа катализатора синтеза аммиака), промотированные различными добавками (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO и др.).

Наиболее эффективными оказались щелочные добавки, вводимые при плавлении катализатора или же путем его пропитки водным раствором щелочей. Плавленные железные катализаторы обладали большей стабильностью и селективностью действия, чем осажденные. В табл. 1 приведены результаты некоторых опытов, показывающие влияние температуры, давления и состава исходной газовой смеси на состав получаемых продуктов.

Конденсат, полученный при синтезе из CO_2 и H_2 над одним из образцов плавленных железных катализаторов, был подвергнут более подробному исследованию. За время опыта продолжительностью более 2500 час. активность катализатора и состав получающихся продуктов сохранялись практически неизменными.

Конденсат имел: d_4^{20} 0,9701, кислотное число 9,2, эфирное число 0, карбонильное число 2,1.

Выделенная разгонкой спиртовая фракция (до 94°) была обработана едким кали и азотнокислым серебром и после высушивания над металлическим кальцием разогнана на ректификационной колонке высокой эффективности.

Результаты разгонки:

		г	%
Взято		371,4	
Начало кипения	62°		
Фракция	62,5—65,0	40,2	10,8
	65,0—77,0	7,8	2,1
	77,0—79,0	279,6	76,3
	79,0—96,5	6,3	1,7
	96,5—98,0	20,8	5,6
Остаток		13,4	3,6
Потери		3,3	0,9

Полученные фракции метилового, этилового и пропилового спиртов были разогнаны повторно с отбором фракций, выкипающих в пределах $0,2—0,3^\circ$,

Таблица 2
Результаты исследования спиртов

Спирт	d_4^{20}		Т. кип., $^\circ C$		n_D^{20}		Гидро- кисильное число		Т. пл. фе- нилуриета- на, $^\circ C$	
	найде- но	по лит. данны.	най- дено	по лит. данны.	найде- но	по лит. данны.	най- дено	выч.	найде- но	по лит. данны.
Метанол	0,7947	0,7942	64,3	64,56	1,3286	1,32857	1733	1751	47— 48*	47
Этанол	0,7899	0,7893	78,2	78,33	1,36125	1,36127	1215	1218	51— 52*	52
n-Пропанол	0,8055	0,8044	97,5	97,22	1,3848	1,38543	926	934	50,3— 51,3*	51

* При определении температуры плавления пробы смешения полученных фенилуриетанов и фенилуриетанов соответствующих спиртов депрессии не наблюдалось.

втекающих соответственно метанолу, этанолу и пропанолу. Результаты исследования этих спиртов приведены в табл. 2.

Приведенные результаты показывают, что спирты, получаемые при каталитическом восстановлении двуокиси углерода, представлены в основном этиловым спиртом.

Наряду со спиртами были выделены кислоты в количестве около 1%, считая на конденсат. Исследование показало, что основная масса кислот (более, 90%) представлена уксусной кислотой. Для выделенной кислоты определено содержание серебра в серебряной соли 64,7%, для уксусной кислоты следует 64,64%.

Далее был подвергнут исследованию продукт, десорбированный с активированного угля (см. табл. 3, 4).

Жидкий продукт десорбции, который условно будем называть газовым бензином, имел d_4^{20} 0,7052, n_D^{20} 1,3933, йодное число 103,9. Анализ газообразного продукта десорбции проводился методом низкотемпературной фракционировки (табл. 4).

В ходе исследований были получены некоторые данные по химизму каталитического восстановления двуокиси углерода под давлением. Существенной особенностью данного процесса является его стадийность. Взаимодей-

Таблица 4

Результаты низкотемпературной разгонки

Эмпирическая формула химического соединения	Содержание	
	об. %	вес. %
H ₂	3,0	0,2
CH ₄	11,6	4,8
C ₂ H ₄	1,1	0,8
C ₂ H ₆	24,3	19,0
C ₃ H ₆	5,7	6,2
C ₃ H ₈	39,4	45,2
изо-C ₄ H ₈	0,1	0,2
н-C ₄ H ₈	1,8	2,6
изо-C ₄ H ₁₀	1,3	2,0
н-C ₄ H ₁₀	7,8	11,7
Остаток	3,9	7,3
	100	100

Таблица 5

Влияние объемной скорости на содержание спиртов в конденсате (температура 335°, давление 200 ат., исходный газ CO₂ : H₂ = 1 : 3)

В проточной системе		В условиях рециркуляции	
объемная скорость, л/л·час	содержание спиртов в конденсате, вес. %	объемная скорость, л/л·час	содержание спиртов в конденсате, вес. %
300	21,3	600	20,5
600	16,8	3 400	19,4
7 200	9,6	8 000	18,1
30 400	7,2	20 800	16,6
70 500	5,0	57 200	12,3
145 000	3,2	109 000	6,4
197 000	1,4	142 000	5,8

ствие двуокиси углерода с водородом в начальной стадии приводит к образованию окиси углерода в концентрациях, не превышающих равновесных концентраций реакции водяного газа.

Образовавшаяся окись углерода и является основным источником образования кислородсодержащих соединений и углеводородов. По мере увеличения концентрации водяных паров в реакционной смеси равновесная концентрация окиси углерода падает и синтез практически прекращается по достижении концентрации окиси углерода около 2%. При осуществлении синтеза в проточной системе такое состояние наступает при степени превращения исходного газа около 50%. При высоких объемных скоростях, и следовательно, малом времени контактирования, основным продуктом восстановления двуокиси углерода является окись углерода. Для

иллюстрации приводим данные по влиянию объемной скорости на образование окиси углерода (температура 350°, давление 200 ат., исходный газ $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$):

Объемная скорость л/л·час	Доля CO_2 , превратившегося в окись углерода, % от вступившего в реакцию CO_2
6 600	20,2
8 200	33,2
17 200	40,0
81 000	53,0
148 000	65,0
246 000	94,5

Приведенные данные показывают, что осуществление синтеза из CO_2 и H_2 в проточной системе при высоких объемных скоростях сопряжено с образованием значительных количеств окиси углерода.

Осуществление этого синтеза в условиях рециркуляции отходящих газов позволяет даже при объемных скоростях до 20 000 л/л·час в значительной степени подавить реакцию образования окиси углерода. В табл. 5 приведены некоторые данные состава продуктов, получающихся при осуществлении синтеза из CO_2 и H_2 в проточной системе и в условиях рециркуляции отходящих газов.

Проведенное исследование позволило составить примерный материальный баланс основных продуктов синтеза.

Выход на 1 м³ использованного газа ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$) составлял (в граммах):

Спиртов	92	Окиси углерода	31
Углеводородов	81	Прочих кислородсодержащих соединений	10
Воды	345		

Заслуживает упоминания факт увеличения выхода кислот (в основном уксусной) по мере уменьшения времени контактирования. Изменение объемной скорости от 6000 до 25000 л/л·час уменьшило соотношение спирты/кислоты более чем в 20 раз. Это обстоятельство может рассматриваться как довод в пользу представлений о том, что основной конечный продукт — этиловый спирт — образуется восстановлением уксусной кислоты.

В результате проведенных исследований были найдены катализаторы и условия синтеза, обеспечивающие получение этилового спирта с высоким выходом (около 90 г на 1 м³ использованного газа $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$). Наилучшие результаты были достигнуты при осуществлении данного процесса в условиях рециркуляции газа при объемной скорости 10 000—20 000 л/л·час, температуре 325—350° и давлении 200 ат.

Разработанный новый синтез этилового спирта из двуокиси углерода и водорода представляет значительный интерес и является шагом вперед в развитии пока еще малочисленных методов переработки двуокиси углерода в ценные химические продукты.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1957

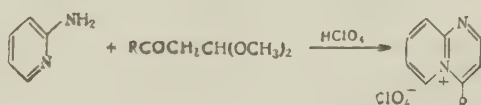
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Sibatier, J. Senderens, C. R., 134, 514, 689 (1902).
- ² J. Dew, R. White, C. Slipecevic, Ind. and Eng. Chem., 47, 140 (1955).
- ³ H. Küster, Brennstoff Chem., 17, 203, 221 (1936).
- ⁴ W. Russel, G. Moller, J. Am. Chem. Soc., 72, 2446 (1950).
- ⁵ R. Stowe, W. Russel, J. Am. Chem. Soc., 76, 319 (1954).
- ⁶ H. Tropsch, Brennstoff Chem., 9, 1 (1928).
- ⁷ Sh. Kudo, J. Am. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 287 (1952).
- ⁸ Б. Н. Долгов, М. Н. Карпинский, Химия твердого топлива, 4, 69 (1933).
- ⁹ Е. М. Бочарова, Б. Н. Долгов, К. И. Кан-Коган, Ю. Н. Петрова, Химия твердого топлива, 8, 1107 (1937).
- ¹⁰ Японск. пат. № 154318, 21 XII 1942; № 162927, 15 III 1944; Chem. Abstr., 41, 5142 (1947); 44, 152 (1950).
- ¹¹ А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, С. М. Локтев, Н. Г. Морозов, Тр. Инст. нефти АН СССР, 10, 153 (1957).

ХИМИЯ

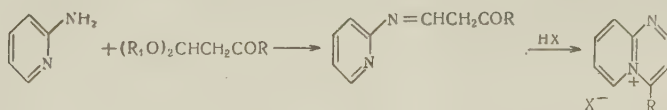
Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ
[ПРЯМОЙ СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ
1-АЗАДЕГИДРОХИНОЛИЗИНИИ]

Недавно нами был опубликован метод синтеза солей 4-алкил-1-азадегидрохинолизиния⁽¹⁾, основанный на конденсации α -аминопиридина с ацетальными ацилацетальдегидами⁽²⁾ и последующей циклизации полученных продуктов конденсации посредством концентрированных кислот (HBr, HClO₄)



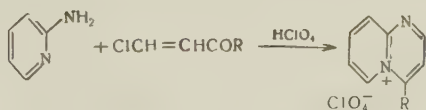
где R = Alk; R' = OCH₃—, OC₂H₅—; X = Br[−], ClO₄[−].

В данной работе мы значительно упростили метод, показав, что эти же соединения образуются при непосредственной конденсации β -хлорвинил-кетонов с α -аминопиридином под действием 70% хлорной кислоты.



где R = CH₃—, C₃H₇—, C₆H₅—.

Легко получающиеся из β -хлорвинилкетонов ацетали ацилацетальдегидов⁽²⁾ вступают в этот тип реакции замыкания в гетероцикл с тем же результатом:



где R = CH₃—, C₃H₇—, C₆H₅—.

Этот вариант метода может иметь самостоятельное значение вследствие того, что первый гомолог ряда ацеталей ацилацетальдегидов — ацеталь ацетоацетальдегида — стал в последнее время техническим продуктом и легко получается из диацетиленов, а синтезы на его основе приобрели практическую ценность^(3,4).

Разработанный метод синтеза дал возможность также получить и перхлорат 4-фенил-1-азадегидрохинолизиния.

Строение полученных солей было доказано в предыдущем сообщении⁽¹⁾. Возможные 2-замещенные изомеры, образование которых можно было бы предположить, в обоих случаях найдены не были.

1. Перхлорат 4-метил-1-азадегидрохинолизиния¹. а) К смеси 2 г α -аминопиридина и 2 г метил- β -хлорвинилкетона в 5 мл абс. метилового спирта добавлено 4 мл 70% хлорной кислоты. Наблюдалось сильное разогревание реакционной массы. Через сутки выпавший осадок отфильтрован, и из маточника эфиром высажено дополнительно небольшое количество соли. Выход перхлората 4-метил-1-азадегидрохинолизиния 3,9 г (75% теории), т. разл. 224—226° (из метанола).

б) Получен аналогично из 3 г диметилового ацетата ацетоацетальдегида, 2 г α -аминопиридина и 3,5 мл 70% хлорной кислоты в 5 мл абс. метилового спирта. Выход 3,65 г (72% теории), т. разл. 223—226°. Смешанная проба с заведомым образцом и образцом, полученным по варианту а), депрессии температуры плавления не дает.

2. Перхлорат 4-пропил-1-азадегидрохинолизиния¹. а) Получен аналогично из 1,5 г пропи- β -хлорвинилкетона, 1 г α -аминопиридина и 2 мл 70% хлорной кислоты в 2,5 мл абс. метилового спирта. Если соль долго не выпадает, она должна быть высажена из раствора абс. эфиром. Выход 2,5 г (82% теории), т. пл. 143—145° с разложением (перекристаллизован из абс. метилового спирта).

б) Получен аналогично из 1,8 г диметилового ацетата пропиоацетальдегида, 1 г α -аминопиридина и 1,7 мл 70% хлорной кислоты в 2,5 мл метилового спирта. Выход 1,75 г (60,3% теории), т. пл. 144—145° с разложением. Смешанная проба с заведомым образцом и образцом, полученным по варианту а), депрессии температуры плавления не дает.

3. Перхлорат 4-фенил-1-азадегидрохинолизиния¹. а) Получен из 1,77 г фенил- β -хлорвинилкетона, 1 г α -аминопиридина и 2 мл 70% хлорной кислоты в 3 мл абс. метилового спирта. Если осадок долго не выпадает, он должен быть высажен эфиром. Осадок представляет собой смесь перхлората 4-фенил-1-азадегидрохинолизиния и трибензоилбензола. Перхлорат 4-фенил-1-азадегидрохинолизиния отделен от трибензоилбензола фракционированной кристаллизацией из метилового спирта. Выход перхлората 4-фенил-1-азадегидрохинолизиния 0,35 г (10,8% теории). Т. разл. 188—189°. Бесцветные чешуйчатые кристаллы, плохо растворимые в воде.

Найдено %: С 54,82; 55,02; Н 3,67; 3,64; Cl 11,58; 12,00
 $C_{14}H_{11}O_4N_2Cl$. Вычислено %: С 54,81; Н 3,58; Cl 11,58

б) Получен из 2 г диметилового ацетата бензоилацетальдегида, 1 г α -аминопиридина и 1,7 мл 70% хлорной кислоты в 2,5 мл абс. метилового спирта. Выход 0,45 г (12,7% теории). Т. разл. 187—188°. Смешанная проба с образцом, полученным по варианту а), депрессии температуры плавления не дает.

Поступило
 18 IX 1957

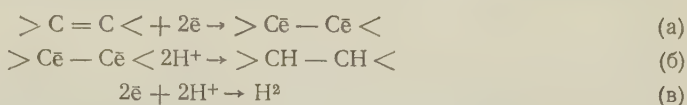
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. К. Бельский, ДАН, **113**, № 2, 343 (1957). ² А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 395. ³ W. Franke, R. Kraft, H. Weber, Ber., **86**, 793 (1953). ⁴ W. Franke, R. Kraft, Angew. Chem., **67**, 395 (1955).

М. И. РОЖКОВА, И. В. ГОСТУНСКАЯ и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНООЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНО-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Восстановление изолированной углерод-углеродной двойной связи щелочными металлами в жидком аммиаке, как уже сообщалось ранее ⁽¹⁾, протекает, по-видимому, по ионной схеме:



Суммарная скорость реакции восстановления определяется соотношением скоростей двух конкурирующих реакций: реакции присоединения водорода к двойной связи олефина ((а) и (б)) и реакции выделения свободного водорода (в). Скорости этих реакций, в свою очередь, зависят от строения олефина, природы металла и кислотности протолитического агента.

В предыдущей работе ⁽¹⁾ нами было изучено влияние на скорость восстановления природы металла в ряду Li, Na, K и кислотности спирта на примере метилового и этилового спиртов. α -Моноолефиновые углеводороды способны восстанавливаться Na, K и Li в жидком аммиаке в присутствии метилового и этилового спиртов, но углеводороды с удаленной от края цепи двойной связью в этих условиях не восстанавливаются. По-видимому, действие двух электронодонорных алкильных групп при двойной связи сильно затрудняет образование карбаниона, то-есть снижает скорость реакции (а), благодаря чему возрастает относительная скорость побочной реакции образования водорода из электронов и протонов (реакция (в)).

Поэтому представляло интерес провести восстановление моноолефинов с различным положением двойных связей в присутствии более слабого источника протонов, чем метиловый или этиловый спирты, и тем самым снизить скорость побочной реакции. В качестве такого более слабого протолита нами избран третично-бутиловый спирт, кислотность которого, по данным Мак-Ивена ⁽²⁾, в 10 раз меньше, чем для этилового спирта. Металлом-восстановителем служил натрий.

Восстановлению подвергались следующие моноолефины нормального строения: пентен-1, гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1, пентен-2, смесь гексена-2 и гексена-3, гептен-3, октен-2. Большая часть изученных α -моноолефиновых углеводородов восстанавливается натрием в жидком аммиаке в присутствии третично-бутилового

Таблица 1

Углеводород	Процент восстановления		
	Na + NH ₃ + + CH ₃ OH	Na + NH ₃ + + C ₃ H ₇ OH	Na + NH ₃ + + трет.- C ₄ H ₉ OH
Пентен-1	43	45	72
Гексен-1	40	42	60
Гептен-1	38	41	42
Октен-1	20	29	32
Нонен-1	6	20	16
Децен-1	4	8	8

спирта быстрее, чем в аналогичных условиях в присутствии метилового или этилового спиртов, что видно из данных табл. 1.

β - и γ -моноолефины в таких же условиях восстанавливаются в очень незначительной степени, но при некоторых изменениях методики реакции восстановления протекает уже с заметной скоростью: пентен-2 восстанавливается на 12%, смесь гексенов на 11%, гептен-3 на 9%, октен-2 на 5%.

Таким образом, уменьшение относительной скорости образования свободного водорода за счет применения более слабого протолитического агента позволяет провести восстановление даже таких инертных к восстановлению в этих условиях углеводородов как β - и γ -моноолефины.

Характерно, что скорости восстановления β - и γ -олефинов с различным молекулярным весом мало различаются между собой, в отличие от α -олефинов, для которых зависимость между скоростью восстановления и молекулярным весом довольно резко выражена. Кроме того, реакция восстановления протекает примерно с одинаковыми скоростями для β -олефинов и γ -олефинов, т. е. положение двойной связи внутри цепочки олефина мало сказывается на результатах восстановления.

Полученные данные служат дальнейшим подтверждением ионной схемы восстановления изолированной двойной связи металлами в жидком аммиаке.

Экспериментальная часть

Методы синтеза моноолефинов описаны нами ранее (1). Пентен-2 (т. кип. 36,6—36,8°/760 мм, n_D^{20} 1,3810, d_4^{20} 0,6502) был приготовлен восстановлением пиперилена натрием в жидком аммиаке в присутствии метилового спирта, смесь гексена-2 и гексена-3 (т. кип. 67,5—68,0°/760 мм, n_D^{20} 1,3930, d_4^{20} 0,6785) была получена при каталитическом гидрировании дипропиленов над палладием. Константы α -моноолефинов отвечают наиболее достоверным литературным данным (3). Константы β - и γ -олефинов соответствуют смеси их цис- и транс-изомеров. Бромные числа всех исследуемых моноолефинов близки к вычисленным теоретически.

Свойства исследуемых моноолефинов. Пентен-1: т. кип. 30,0°/760 мм, n_D^{20} 1,3718, d_4^{20} 0,6411; гексен-1: т. кип. 63,2°/760 мм, n_D^{20} 1,3876, d_4^{20} 0,6735; гептен-1: т. кип. 93,7°/760 мм, n_D^{20} 1,3995, d_4^{20} 0,6965; гептен-3: т. кип. 95,7—95,8°/760 мм, n_D^{20} 1,4048, d_4^{20} 0,7002; октен-1:

т. кип. 121,3°/760 мм, n_D^{20} 1,4092, d_4^{20} 0,7155; октен-2: т. кип. 124,7—125,2°/760 мм, n_D^{20} 1,4140, d_4^{20} 0,7215; нонен-1: т. кип. 146,6°/760 мм, n_D^{20} 1,4158, d_4^{20} 0,7292; децен-1: т. кип. 170,7°/760 мм, n_D^{20} 1,4215, d_4^{20} 0,7410.

Таблица 2

Углеводород	n_D^{20}	Бромное число	H ₂ , мол. %	
			присоед. к $\text{H} \searrow \text{C} = \text{C} \swarrow \text{H}$	выдел. в своб. сост.
Пентен-1	1,3615	63,5	72	33
Гексен-1	1,3799	76,0	60	30
Гептен-1	1,3947	95,2	42	21
Октен-1	1,4052	97,2	32	20
Нонен-1	1,4143	105,8	17	25
Децен-1	1,4208	106,0	8	32

Восстановление α -моноолефинов. Восстановление α -моноолефинов и исследование продуктов реакции проводилось нами по способу А, описанному ранее (1). На 0,1 г-мол углеводорода в реакцию было взято 0,2 г-ат. натрия и 0,25 г-мол.

третично-бутилового спирта. Время проведения реакции — 3 часа. Результаты опытов приведены в табл. 2. Как видно из этих данных, в присутствии третично-бутилового спирта реакция выделения свободного водорода протекает довольно медленно — за время опыта выделяется 20—30% во

орода от теоретического; скорость восстановления α -моноолефинов заметным образом меняется с изменением молекулярного веса олефина.

Восстановление β - и α -моноолефинов. Восстановление пентена-2, смеси гексена-2 и гексена-3, гептена-3 и октена-2 проводилось в тех же условиях, что и для α -моноолефинов. Изменение бромных чисел было при этом незначительным. В последующих опытах на 0,08 г-моля углеводорода было взято 0,32 г-ат. натрия и 0,4 моля спирта. Концентрация натрия в жидком аммиаке сохранилась прежней: 0,32 г-ат. натрия растворялись в 250 мл жидкого аммиака. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Углеводород	n_D^{22}	Бромное число	H ₂ , мол. %	
			присоед. к $\begin{matrix} R & R \\ H & C-C & C & R \\ & & & H \end{matrix}$	выдел. в своб. сост.
Пентен-2	1,3801	201,5	12	40
Гексен-2+				
+ гексен-3	1,3914	170,1	11	31
Гептен-3	1,4032	148,3	1	28
Октен-2	1,4133	135,7	5	25

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 VII 1957

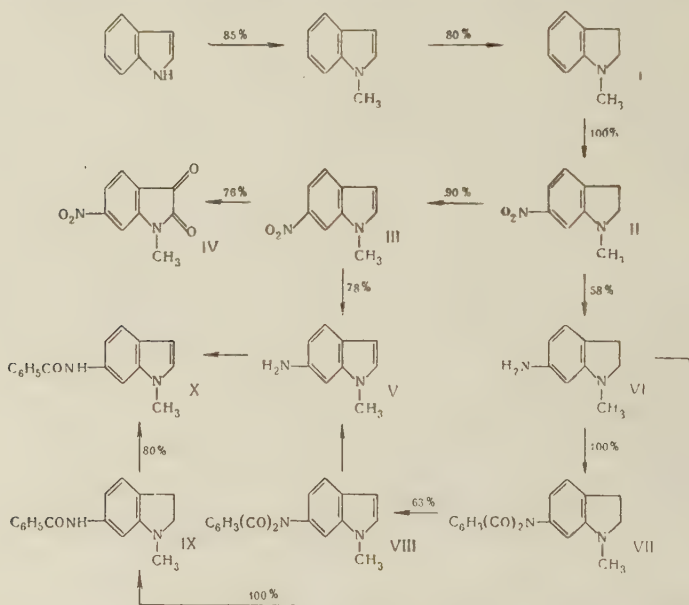
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, М. И. Рожкова, ДАН, **114**, № 3 (1957). ² W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1124 (1936). ³ F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons. Pittsburg, 1953.

Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и М. Н. ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ИНДОЛОВ, ЗАМЕЩЕННЫХ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

В связи с открытием серотонина и поисками его антиметаболитов появилось большое число исследований в области индолов, замещенных в бензольном ядре. Однако синтез таких индолов весьма сложен. Обычно пользуются методом Рейсера, но при этом приходится проделывать многостадийный путь, исходя из зачастую труднодоступных замещенных *o*-нитротолуолов, причем получаемые производные α -индолилкарбоновых кислот декарболируются обычно с низкими выходами. Синтез по Фишеру затруднен тем, что многие фенилгидразины (например, *n*-метоксифенилгидразин и др.) и, особенно, соответствующие фенилгидразоны очень неустойчивы. В по-



следнее время удалось ввести в реакцию Фишера нитрофенилгидразоны кетонов, однако циклизация в индолы нитрофенилгидразонов альдегидов идет с большим трудом. В случае *m*-нитрофенилгидразонов образуется смесь изомеров. Синтез индолов из замещенных анилинов и α -бромкетонов (метод Бишлера) приводит к индолам, содержащим заместители не только в бензольном ядре, но также и в α - и β -положении. Для гомологов индола с алифатическими заместителями этот метод применим лишь в ограниченном числе случаев. Сам индол таким путем не может быть получен.

В настоящей работе предлагается новый метод синтеза индолов, замещенных в бензольном ядре. Индол (или его гомолог) восстанавливают с образо-

ванием индолина, представляющего собой ароматический амин, и путем обычных реакций вводят заместители в бензольное ядро. Замещенный индолин дегидрируют и получают соответствующий замещенный индол. Следует отметить, что как для синтеза производных самого индола, так и производных его N- или β-гомологов, исходным веществом является сам индол.

Нами были получены 6-нитро-1-метилиндол, 6-амино-1-метилиндол и его бензоильное и фталильное производные (см. схему на стр. 94).

Метилирование индола и получение 1-метилиндолина I проводилось по описанному в литературе методом (1,2). I по своим свойствам очень близок к N,N-диметил-о-толуидину. В условиях, аналогичных тем, в каких нитруется диметилтолуидин (3), I был пронитрован и был выделен 6-нитро-1-метилиндолин II. Дегидрирование II проводилось при кипячении в ксилоле с хлоранилом. (Подобным образом Джулиэн и Принти дегидрировали 1-метил-5-метоксиндолин (4)). Выход 6-нитро-1-метилиндола III составляет 61%, считая на индол, и 72%, считая на 1-метилиндол.

При окислении III хромовой кислотой был получен нитрометилизатин IV, резко отличающийся по температуре плавления от описанного в литературе 5-нитро-1-метилизатина (5). Таким образом, нитрогруппа в полученном нитроиндоле не занимает положение 5. Аналогично нитрованию N, N-диметил-о-толуидина и тетрагидрохинолина (6) мы считаем, что синтезированный нами индол является 6-нитро-1-метилиндолом. Браун (7) также полагает, что при нитровании производных индолина нитрогруппа вступает в положение 6.

Восстановлением 6-нитро-1-метилиндола гидразин-гидратом в присутствии никеля Рэнея был получен 6-амино-1-метилиндол V. Выход V составляет 49%, считая на индол.

6-Амино-1-метилиндол был получен также другим путем. При восстановлении 6-нитро-1-метилиндолина II хлористым оловом был выделен 6-амино-1-метилиндолин VI. Вещество очень близко по свойствам к 1,1-диметил-м-фенилендиамину. Нагревание VI с фталевым ангидридом дало 6-фталимино-1-метилиндолин VII. VII был дегидрирован кипячением с палладиевой чернью и коричной кислотой в ксилоле (см. дегидрирование индолина (8)). 6-Фталимино-1-метилиндол VIII при нагревании с гидразин-гидратом дал 6-амино-1-метилиндол V. Бензоильное производное, приготовленное из V, полученное из 6-нитро-1-метилиндола III, и приготовленное из V, полученное из 6-фталимино-1-метилиндола VIII, оказались идентичными (отсутствие депрессии температуры плавления смешанной пробы). 6-Бензоиламино-1-метилиндол X был получен также при дегидрировании 6-бензоиламино-1-метилиндолина. Дегидрирование хлоранилом в кипящем ксилоле дало X с выходом 80%, дегидрирование палладиевой чернью с коричной кислотой — с выходом 67%.

Экспериментальная часть

6-Нитро-1-метилиндолин II. 28,9 г 1-метилиндолина I прибавляют при охлаждении ниже +3° и энергичном перемешивании к 200 мл конц. H_2SO_4 . Затем медленно прикапывают смесь 9,5 мл конц. HNO_3 (d 1,5) и 50 мл конц. H_2SO_4 (энергичное перемешивание, охлаждение ниже +3°). Через 0,5 часа реакционную массу выливают на лед (1 кг). При постепенной нейтрализации содой получают 38,5 г (количественно) 6-нитро-1-метилиндолина II: вещество ярко-красного цвета, т. пл. 49,5—50,5° (из водного метилового спирта).

Найдено %: C 60,67; H 5,84; N 15,72
C₉H₁₀O₂N₂. Вычислено %: C 60,66; H 5,65; N 15,73

6-Нитро-1-метилиндол III—15,7 г II и 21,5 г хлоранила растворяют в 300 мл ксилола и кипятят 7 час. По охлаждении раствор промывают 30% щелочью, фильтруют и еще несколько раз промывают щелочью,

затем водой и разбавленной соляной кислотой (1 : 3). Промывают водой и отгоняют ксилол в вакууме. После перекристаллизации из спирта получают 14 г III (90%)—ярко-желтое вещество, т. пл. 76,5—78,5° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 61,43; Н 4,79; N 16,02
 $C_9H_8O_2N_2$. Вычислено %: С 61,35; Н 4,57; N 15,90

Вещество не образует пикратов.

6 - А м и н о - 1 - м е т и л и н д о л V. 15,7 г III растворяют в 150 мл метилового спирта, добавляют 5 г никеля Рэнея и прикапывают 50 мл гидразин-гидрата. Наблюдается разогревание реакционной смеси до 60° и бурное выделение газа. Через час осторожно нагревают реакционную смесь до 60°, затем фильтруют и упаривают метиловый спирт в вакууме. Перегоняют V. Выход 10 г V (78%). Т. кип. 156° при 3 мм. Вязкая жидкость желтого цвета. Разлагается при хранении.

Найдено %: С 73,69; Н 7,26
 $C_9H_{10}N_2$. Вычислено %: С 73,93; Н 6,89

Солянокислый 6-амино-1-метилиндо́л был получен при пропускании тока сухого хлористого водорода в раствор V в бензоле. Постепенно темнеет при нагревании выше 100°. Разлагается при попытке перекристаллизации. Гигроскопичен в присутствии спирта.

Найдено %: С 58,91; Н 6,30
 $C_9H_{11}N_2Cl$. Вычислено %: С 59,17; Н 6,07

При бензоилировании V по Шоттен — Бауману получен 6-бензоиламино-1-метилиндо́л X. Выход количественный. Т. пл. 159,5—160,5° (из спирта, затем из бензина, затем из ксилола).

Найдено %: N 11,01
 $C_{16}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 11,20

Пикрат 6-бензоиламино-1-метилиндо́ла — вещество оранжевого цвета. Получен в эфире. Т. пл. 151—152° (из бензола).

Найдено %: N 14,55
 $C_{22}H_{17}O_8N_5$. Вычислено %: N 14,61

6 - А м и н о - 1 - м е т и л и н д о л и н VI. 17,9 г II растворяют в 100 мл конц. HCl и добавляют 80 г хлористого олова. Выпадает почти бесцветная соль 6-нитро-1-метилиндолина и хлористого олова. При нагревании на кипящей водяной бане кристаллический осадок двойной соли растворяется. После нагревания в течение 3 час. реакционную смесь охлаждают и осторожно добавляют 40% щелочь до сильно щелочной реакции. Экстрагируют продукт реакции бензолом, отгоняют бензол в вакууме и перегоняют полученное вещество. Получают 8,7 г VI с т. кип. 143—144° при 6 мм. Т. пл. 42—43°. Быстро темнеет на воздухе.

Найдено %: С 73,09; Н 8,38
 $[C_9H_{12}N_2]$. Вычислено %: С 72,93; Н 8,16

Бензоильное производное IX было получено с количественным выходом при бензоилировании по Шоттен — Бауману. Т. пл. 149,3—149,6° (из этилового спирта).

Найдено %: С 76,09; Н 6,49; N 11,13
 $C_6H_{16}ON_2$. Вычислено %: С 76,16; Н 6,39; N 11,12

IX растворяется в конц. HCl, через день из раствора выпадает солянокислый 6-бензоиламино-1-метилиндо́лин. Т. пл. 255,5—256,5° (из спирта).

Найдено %: С 66,41; Н 6,27; N 9,65
 $C_{16}H_{17}ON_2Cl$. Вычислено %: С 66,54; Н 5,94; N 9,70

6-Фталимино-1-метилиндолин VII. 5,5 г 6-амино-1-метилиндолина VI и 5,5 г фталевого ангидрида нагревают на бане при 200° в течение 30 мин. После перекристаллизации из спирта получают 10,2 VII (количественный выход). Т. пл. 160—162°.

Найдено %: C 73,28; H 5,26; N 10,08
C₁₇H₁₄O₂N₂. Вычислено %: C 73,36; H 5,07; N 10,06

6-Фталимино-1-метилиндол VIII. 2,78 г VII кипятят 5 час. в 5 мл ксилола с 2,96 г коричной кислотой и 0,1 г палладиевой черни в токе углекислого газа. По охлаждении реакционной смеси декантируют раствор с палладиевой чернью, промывают его 30 % щелочью, фильтруют, промывают щелочью, затем водой и разбавленной кислотой (1:3). После промывания водой упаривают ксилольный раствор в вакууме и получают 1,7 г (63 %) 6-фталимино-1-метилиндола VIII. Т. пл. 189—190° (из бензола и спирта).

Найдено %: C 73,60; H 4,80
C₁₇H₁₂O₂N₂. Вычислено %: C 73,89; H 4,38

6-Амино-1-метилиндол V из VIII. 1 г VIII растворяют в 15 мл метилового спирта и нагревают с 1 г гидразин-гидрата до кипения. Через 1 час профильтровывают спиртовый раствор IV и выливают в воду. Экстрагируют эфиром, сушат MgSO₄ и отгоняют в вакууме. Получают IV в виде масла. При бензоилировании его было получено 0,6 г 6-бензоиламино-1-метилиндола X с т. пл. 158—160°.

6-Нитро-1-метилизатин IV. К раствору 4,5 г III в 180 мл уксусной кислоты прикапывают при перемешивании раствор 5,2 г CrO₃ в 15 мл воды. Через 0,5 часа добавляют 500 мл воды и экстрагируют IV бензолом. После испарения бензола получают 4 г IV (76 %). Кристаллы ярко-оранжевого цвета. Т. пл. 180—180,5° (из бензола).

Найдено %: C 52,54; H 3,11; N 13,62
C₉H₆O₄N₂. Вычислено %: C 52,43; H 2,88; N 13,59

Фенилгидразон IV — вещество темно-красного цвета. Т. пл. 225—226° (из уксусной кислоты).

Найдено %: C 60,78; H 4,39; N 18,90
C₁₅H₁₂O₃N₄. Вычислено %: C 60,81; H 4,08; N 18,91

Поступило
26 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. T. Potts, J. E. Saxton, J. Chem. Soc., 1954, 2641. ² M. Wenzig, Lieb. Ann., 239, 239 (1887). ³ R. Gnehm, E. Blamer, Lieb. Ann., 304, 87 (1898). ⁴ P. Julian, H. Printy, J. Am. Chem. Soc., 71, 3206 (1949). ⁵ W. Borsche, H. Weißmann, A. Fritzsche, Ber., 57, 1149 (1924). ⁶ J. v. Braun, A. Grabowsky, M. Rawicz, Ber., 46, 3169 (1913). ⁷ J. v. Braun, Ber., 47, 493 (1914). ⁸ S. Sugawara, J. Satodo, J. Yanagisawa, Chem. Zbl., 2, 1410 (1938).

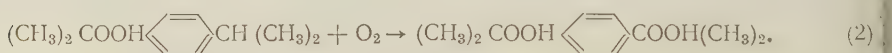
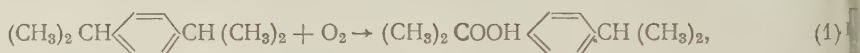
Академик А. В. ТОПЧИЕВ, И. Ф. БАЕВ и Л. А. МОРОЗОВ

СИНТЕЗ МОНО- И ДИГИДРОПЕРЕКИСИ *n*-ДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Промышленные методы получения алкилбензолов не всегда позволяют получить алкилат, пригодный для жидкофазного окисления. В этой связи строительство крупнотоннажных производств было определено технологией синтеза изопропилбензола из бензола и пропилена в присутствии катализатора хлористого алюминия. На первом этапе это обеспечило успех освоения совместного промышленного производства фенола и ацетона ⁽¹⁾.

Ранее сообщалось, что наряду с изучением процесса алкилирования бензола олефинами в присутствии катализатора фтористого бора ⁽²⁾ изучается и жидкофазное окисление алкилбензолов, полученных этим методом ⁽³⁾. В этом сообщении приводятся данные жидкофазного окисления *n*-диизопропилбензола, полученного вышеуказанным методом.

В процессе жидкофазного окисления *n*-диизопропилбензола образование моно- и дигидроперекиси протекает в соответствии с уравнениями:



n-Диизопропилбензол выделен из алкилата, полученного на установке,

производительность которой составляла 60—70 кг изопропилбензола и 7—10 кг/час *n*-диизопропилбензола.

В балансовом опыте (№ 5) взаимодействием бензола с пропиленом в соотношении 1 : 0,46 и катализатора 0,00055 мол. получено 2051 кг смеси состава: непрореагировавшего бензола 38%, изопропилбензола 50,4%, диизопропилбензола и высших алкилбензолов 10,6%.

Из полналкилбензольной фракции методом вакуумной ректификации, на колонке эффективностью 22—25 т. т., выделены фракции, состав которых приведен в табл. 1.

Для окисления использовалась предварительно очищенная фрак-

Таблица 1
Свойства фракций, выделенных из полналкилбензолов

Условия разделения и свойства фракций	Фракции		Кубовый остаток, выкипающий при 234—236°
	I	II	
Температура в вер- ху колонны, °C	82—93	88—100	
Давление при от- боре фракций, мм рт. ст.	28—40	13—31	атм.
Содержание фрак- ции, %	22,3	57	20
d_4^{20}	0,8542	0,8580	0,8628
n_D^{20}	1,48926	1,48976	1,4899

ция II d_4^{20} 0,8585, n_D^{20} 1,48982, т. затв. от —20 до —23°.

Диизопропилбензольная фракция по показателям не соответствовала чистому *n*-диизопропилбензолу, приведенному Мильпольдером ⁽⁴⁾, d_4^{20} 0,85676, n_D^{20} 1,48983, т. затв. —17,07°. В процессе получения гидроперекиси использовался воздух с содержанием кислорода 21—22%. Окисление проводилось в стеклянном 3-литровом реакторе, снабженном энергично дей-

ствующей мешалкой, обратным холодильником, барботером, электроспиралью для обогрева и соответствующими приборами измерения и контроля.

Для опыта взято 1,5 кг. диизопропилбензола и 6 г гидрата окиси кальция. Реакция проводилась при температуре $112 \pm 1^\circ$, скорости подачи воздуха 65—70 л/час и атмосферном давлении. Контроль за образованием гидроперекиси в реакционной массе производился йодометрическим титрованием и замером рефракции проб, отбираемых из реактора. Концентрация гидроперекиси в реакционной смеси допускалась не выше 55% в пересчете на моногидроперекись или 25% на дигидроперекись. Образование гидроперекиси в реакционной смеси в зависимости от времени реакции показано на рис. 1.

В связи с тем, что окисление *n*-диизопропилбензола протекает вначале с образованием моно-, а затем дигидроперекиси, на графике даны: кривая 1 в пересчете на моногидроперекись и кривая 2 — на дигидроперекись.

По окончании окисления полученную смесь при температуре 100—105° отфильтровывали от взвеси на фильтре Шотта. После этого реакционную смесь разделяли на непрореагировавший диизопропилбензол, моногидроперекись и на дигидроперекись.

Показатели процесса окисления диизопропилбензола и качества полученных продуктов приведены в табл. 2.

Выделенная из реакционной смеси моногидроперекись *n*-диизопропилбензола представляла собой маслянистую без цвета жидкость с содержанием

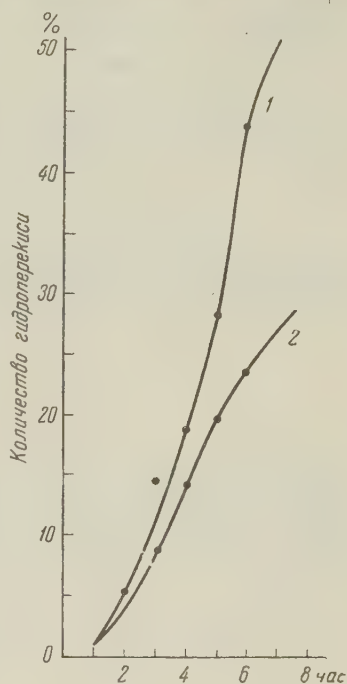


Рис. 1. Скорость образования гидроперекиси в реакционной смеси в зависимости от времени. 1— в пересчете на моногидроперекись, 2— в пересчете на дигидроперекись *n*-диизопропилбензола

Таблица 2

Показатели окисления диизопропилбензольной фракции

	Количество, г	Содержание основного вещества, %	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. пл., °С
Взято на окисление:					
<i>n</i> -диизопропилбензол	1500	—	0,8585	1,48982	—21
воздух (литров)	700	21	—	—	—
двухвалентный марганец	0,056	6	—	—	—
гидрат окиси кальция	1,5	98	—	—	—
Получено реакционной смеси	1532	56*	—	—	—
В том числе:					
<i>n</i> -диизопропилбензол	651	98	0,8584	1,48981	—
моногидроперекись <i>n</i> -диизопропилбензола	637	91,4	0,9931	1,51280	—
дигидроперекись <i>n</i> -диизопропилбензола	200	96,7	1,272	—	139
Диизопропилбензол и др. продукты из отходящих газов	90	—	0,8587	1,4894	—

* Гидроперекись в пересчете на монопродукт.

основного вещества 94,6%, выкипающего при температуре 98—112° остаточном давлении 0,17—0,21 мм рт. ст., d_4^{20} 0,9932, n_D^{20} 1,51286. При содержании 14,1% моногидроперекиси в растворе *n*-диизопропилбензол n_D^{20} 1,4930. Моногидроперекись смешивалась с очищенным *n*-диизопропилбензолом в соотношении 2 : 8 по весу и снова подвергалась окислению.

Полученная дигидроперекись очищена перекристаллизацией в бензоле. После очистки дигидроперекись представляла собой твердое кристаллическое, белого цвета вещество с содержанием 99,8% основного продукта т. пл. $140^\circ \pm 1^\circ$, при плавлении разлагается, d_4^{20} 1,2724, n_D^{20} 1,38326, в 6% растворе изопропилового спирта (чистый изопропиловый спирт n_D^{20} 1,37664).

Таким образом, *n*-диизопропилбензол, попутно получаемый с изопропилбензолом, является хорошим исходным продуктом для получения дигидроперекиси *n*-диизопропилбензола.

Поступило
3 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

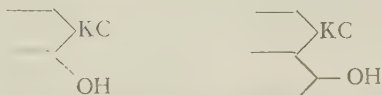
¹ П. Г. Сергеев, Тр. Всесоюзн. совещ. по комплексной химической переработке нефтяных газов, 1956, стр. 362—365. ² А. В. Топчиев, М. В. Курашов, Я. М. Паушкин, И. Ф. Баев, Тр. Всесоюзн. совещ. по комплексной химической переработке нефтяных газов, 1956, стр. 414—421. ³ И. Ф. Баев, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашов, Тр. Всесоюзн. совещ. по комплексной химической переработке нефтяных газов, 1956, стр. 422—431. ⁴ W. Melpolder, J. E. Woodbridge, J. E. Headington, J. Am. Chem. Soc., 70, 935 (1948).

А. И. ЧЕРКЕСОВ

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ НА АЛЮМИНИЙ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 3 VIII 1957)

Важнейшие органические реактивы на алюминий характеризуются наличием гидроксильной группы в пери- или ортоположении к атому, образующему координационную связь. Большая группа рассматриваемых реактивов может быть представлена в виде следующих схем (^{1,2}):

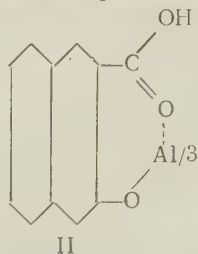
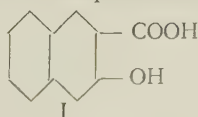


Здесь КС—атом, образующий координационную связь с ионом алюминия.

В эту схему укладываются многие оксиантрахиноны, реагирующие с ионами алюминия с образованием окрашенных лаков или флуоресцирующих продуктов реакции. Так, была предложена высокочувствительная флуоресцентная реакция на алюминий с 1,4-диокси-5,8-дихлорантрахиноном (³), которая протекает при нагревании и в присутствии карбоната кальция. Авторы характеризуют эту реакцию как специфическую, осуществляемую в достаточно кислой среде; при более высоких значениях pH не может быть и речи о специфичности рассматриваемой реакции, так как 1,4-диокси-5,8-дихлорантрахинон в этом случае реагирует со многими другими ионами металлов. Механизм этой реакции не изучался и в связи с этим неизвестно, к какому типу реакций она относится — к реакциям внутрикомплексобразования или к адсорбционному типу.

Упомянутая реакция, однако, была наиболее чувствительной из всех известных до настоящего времени флуоресцентных реакций на алюминий (табл. 1).

Изучая аналитические свойства некоторых арил- и нафтилкарбоновых кислот, мы установили, что 2,3-оксинафтойная кислота I является высокочувствительным специфическим флуоресцентным реактивом на алюминий.



2,3-оксинафтойная кислота в водном растворе с $\text{pH} > 2$ имеет зеленый цвет флуоресценции в ультрафиолетовом свете; при $\text{pH} < 2$ — не флуорес-

Таблица 1

Сопоставление наиболее чувствительных флуоресцентных реакций на алюминий

Реактив	Открываемый минимум, γ	Предельное разбавление
Морин	0,005	$1 : 10^7$
1,4-диокси-5,8-дихлорантрахинон	0,002	$1 : 10^6$
2,3-оксинафтойная кислота	0,0002	$1 : 10^7$

цирует; цвет флуоресценции в бензоле — фиолетовый, в хлороформе — сиреневый, в спирте — зеленый; эфир и четыреххлористый углерод гасят флуоресценцию.

Пары 2,3-оксинафтойной кислоты флуоресцируют фиолетовым цветом, что делает возможным предполагать наличие в водных растворах димеров этого соединения, возникающих вследствие образования водородных связей; им, очевидно, и следует приписать зеленый цвет флуоресценции.

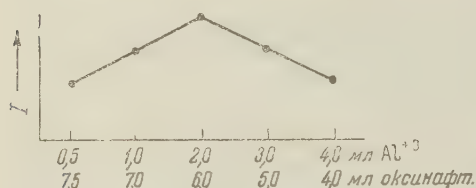


Рис. 1. Физико-химический анализ системы: Al^{3+} — оксинафтойная кислота (в растворе). По оси абсцисс отложены соотношения объемов реагирующих компонентов (мольность растворов компонентов $1 \cdot 10^{-4}$)

го испытываемого раствора прибавляют по каплям насыщенный водный раствор реактива; следует избегать избытка реактива, так как в этом случае голубой цвет продукта реакции может оказаться замаскированным зеленым цветом флуоресценции самого реактива. Чувствительность флуоресцентной реакции соответствует 0,01 γ алюминия при предельном разбавлении $1 : 10^8$.

Реакция может быть выполнена и капельным методом. Для этого фильтровальную бумагу смачивают реактивным раствором и высушивают. Реактивный раствор готовят следующим образом: около 0,1 г 2,3-оксинафтойной кислоты и 0,2—0,3 г уротропина растворяют в 20 мл воды; если имеется остаток нерастворившейся 2,3-оксинафтойной кислоты, его отфильтровывают. Реактивная бумага флуоресцирует в ультрафиолетовом свете зеленым цветом; при смачивании водой цвет флуоресценции не изменяется.

Для открытия алюминия на реактивную бумагу наносят каплю испытываемого раствора, причем раствор может быть достаточно кислым (pH 2—3) и подвергают ультрафиолетовому облучению. В присутствии алюминия появляется голубой цвет флуоресценции на зеленом фоне. Чувствительность капельной реакции 0,0002 γ алюминия при предельном разбавлении $1 : 10^7$.

Флуоресцентной капельной реакции на алюминий с 2,3-оксинафтойной кислотой не мешают ионы следующих элементов (при их обычных валентных состояниях): Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ti, V, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Cu.

В присутствии ионов Th^{4+} , UO_2^{2+} и Fe^{3+} в центре пятна образуется, как правило, нефлуоресцирующее поле: это объясняется тем, что ионы тория оказывают сильное тушащее действие, а ионы UO_2^{2+} и Fe^{3+} образуют цветные комплексы с реактивом. Однако вследствие значительного радиального капиллярного перемещения ионов алюминия (капиллярное разделение) всегда образуется голубая каемка между зеленым фоном флуоресценции реактивной бумаги и нефлуоресцирующим темным пятном. Следует заметить, что при понижении pH чувствительность реакции снижается. При высоких pH (в присутствии свободной щелочи) открытию алюминия мешают магний, адсорбирующий на поверхности $Mg(OH)_2$ реактив и дающий аналогичную флуоресценцию;

Предположение о том, что флуоресцентная реакция на алюминий с 2,3-оксинафтойной кислотой является адсорбционной, не подтвердилось. Во-первых, этому противоречит наличие реакции при значениях pH более низких, чем то значение, при котором начинается ощутимый гидролиз солей алюминия. Во-вторых методом физико-химического анализа^(4,5) были определены стехиометрические коэффициенты, соответственно кото-

рым протекает реакция внутрикомплексобразования. На рис. 1 по оси ординат нанесены значения интенсивности флуоресценции I.

Из рис. 1 видно, что максимум флуоресценции имеет место в том случае, когда отношение объемов эквимолекулярных растворов компонентов равно 1 : 3 (при pH 5).

На основании изложенного можно полагать, что состав образующегося внутрикомплексного соединения отвечает формуле $(C_{11}H_6O_3)_3Al$ с возможной структурой II.

Опытами по наблюдению эффекта Тиндаля установлено коллоидное состояние комплекса в растворе.

Описанная флуоресцентная реакция может быть применена для количественного определения следов алюминия, причем работать можно с концентрациями от 0,1 γ до 0,01 γ на 1 мл. Количественное определение алюминия рекомендуется проводить методом стандартной шкалы, наблюдаемой в ультрафиолетовом свете.

2—3-оксинафтойная кислота может быть рекомендована и в качестве флуоресцентного индикатора с интервалом перехода 1,9—2,3 единиц pH.

Астраханский технический институт
рыбной промышленности и хозяйства

Поступило
16 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Кузнецов, ДАН, 50, 227 (1945). ² Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, 1950, стр. 85. ³ Л. М. Кульберг, И. С. Мустафин, ДАН, 77, 285 (1951). ⁴ И. И. Остромысленский, Вег., 44, 268 (1911). ⁵ I. Iob, Ann. Chim., 9, 113 (1928).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. А. БАЛАНДИН, О. К. БОГДАНОВА и А. П. ЩЕГЛОВА

**О СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ, ТЕПЛОТЕ И ЭНТРОПИИ АДСОРБЦИОННОГО
ВЫТЕСНЕНИЯ СПИРТОВ ВОДОЙ С ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНОГО
КАТАЛИЗАТОРА**

В работах (1) исследовалась кинетика дегидрогенизации ряда спиртов над смешанным окисным катализатором. Было показано, что на катализаторе протекает реакция дегидрогенизации без заметного образования продуктов разложения и дегидратации спиртов. Были определены относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции. Найдено, что

Таблица 1

Дегидрогенизация бинарных смесей
спирт — вода

№ опыта	Температура в °С	Колич. Н ₂ н. т. д. в мл за 5 мин.	Анализ газа (в об. %)		
			CO ₂	C _n H _{2n}	H ₂

н-Пропиловый спирт — вода

534	307	10,9	нет	нет	99,9
535	320	19,4	0,4	0,2	99,4
538	326	20,7	0,4	0,2	99,4
536	342	36,1	1,2	0,2	98,6
537	357	52,2	1,4	0,2	98,4

н-Бутиловый спирт — вода

539	302	8,6	нет	нет	99,9
540	322	15,5	0,4	нет	99,6
541	340	30,5	0,8	0,2	99,0
542	360	51,0	0,8	0,6	98,6

н-Гексиловый спирт — вода

550	302	11,5	нет	нет	100
547	320,5	26,0	0,6	"	99,4
548	340	52,0	0,8	"	99,2
549	360	83,0	0,8	0,2	99,0

Исходные смеси спирт — вода получались путем добавления воды к отвешенному количеству спирта. При приготовлении смесей ограниченная взаимная растворимость компонентов налагала предел на выбор концентраций. В опытах с *н*-пропиловым и *н*-бутиловым спиртами смеси содержали 34,2 мол. % воды, а в опытах с *н*-гексиловым 17,1 мол. % воды. Опыты проводились по проточному методу в тех же условиях, как и в работах (1). Скорость реакции определялась по выделению водорода, которое происходило

относительный адсорбционный коэффициент водорода практически равен нулю, а относительные адсорбционные коэффициенты альдегидов являются функцией температуры и с повышением температуры уменьшаются.

В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации бинарных смесей первичных спиртов нормального строения с водой над тем же окисным катализатором. Цель работы состояла в определении относительных адсорбционных коэффициентов воды и в исследовании зависимости этих величин от длины углеродной цепи спирта. Исследование адсорбционных коэффициентов представляет интерес с точки зрения ориентации молекул на поверхности. Для работы были взяты следующие спирты: *н*-пропиловый, *н*-бутиловый и *н*-гексиловый. Спирты перед опытом сушились метилатом магния (2) и разгонялись на колонке. Спирты имели следующие константы: *н*-пропиловый спирт, т. кип. 97—97,2°, d_4^{20} 0,8044, n_D^{20} 1,3858; *н*-бутиловый спирт, т. кип. 117—117,5°, d_4^{20} 0,8098, n_D^{20} 1,3992; *н*-гексиловый спирт, т. кип. 155,1—155,8°, d_4^{20} 0,8196, n_D^{20} 1,4188.

постоянной скоростью; как показал анализ, в выделившемся газе содержится небольшое количество CO_2 и непредельных углеводородов, не превышающее 2% (табл. 1). Опыты проводились в интервале температур $300\text{--}360^\circ$ со скоростью пропускания смеси 1,05 мл в 5 мин. для смесей пропилового бутилового спиртов и 1,4 мл в 5 мин. для смесей гексилового спирта.

Таблица 2

Дегидрогенизация бинарных смесей спирт — вода. Относительные адсорбционные коэффициенты воды, рассчитанные по формуле (1)

Смеси	Темпе- ратура в °C	m_0 ($p=100$ мол. %)	m ($p=65,8$ мол. %)	z	$-\Delta F$, кал моль	$-\Delta H$, ккал моль	$-\Delta S$, кал град. моль
н-Пропило- вый спирт — вода	307	31	10,9	3,5	1440	16,2	26,0
	326	45	20,7	2,25	960		
	342	60	36,1	1,27	290		
	357	77	52,2	0,9	130		
н-Бутиловый спирт — вода	302	25	8,6	3,6	1460	16,4	26,0
	320	35	15,5	2,42	1040		
	341	52	30,5	1,34	360		
	360	75	51,0	0,9	130		
$p =$ $= 82,9$ мол. %							
н-Гексило- вый спирт — вода	302	28	14,5	3,7	1490	16,4	26,1
	320,5	43	26,0	2,48	1070		
	340	70	52,0	1,36	370		
	360	102	83,0	0,9	140		

Полученные данные приведены в табл. 1 и расположены в порядке возрастания температур. В табл. 2 приведены величины относительных адсорбционных коэффициентов воды z_4 , вычисленные из опытных данных по формуле (3):

$$z_4 = \left(\frac{m_0}{m} - z \right) / \left(\frac{100}{p} - 1 \right). \quad (1)$$

Как видно из приведенных данных, относительный адсорбционный коэффициент воды зависит от температуры; с повышением температуры величина его уменьшается. Сравнивая скорости дегидрогенизации спиртов при одной и той же температуре, наблюдаемые со смесями спирт — вода, со скоростями, полученными с чистым спиртом (m и m_0 , табл. 2), можно видеть, что прибавление воды уменьшает скорость дегидрогенизации спирта более чем на 45% при температуре 320° . С повышением температуры тормозящее действие воды постепенно уменьшается. Таким образом, можно сделать заключение, что пары воды адсорбируются катализатором, и тем сильнее, чем ниже температура. Адсорбционные коэффициенты воды на активных центрах катализатора в исследованном интервале температур оказываются в 3,5—1,3 раза больше для воды, чем для спирта. На рис. 1 показаны величины z_4 для исследованных спиртов при различных температу-

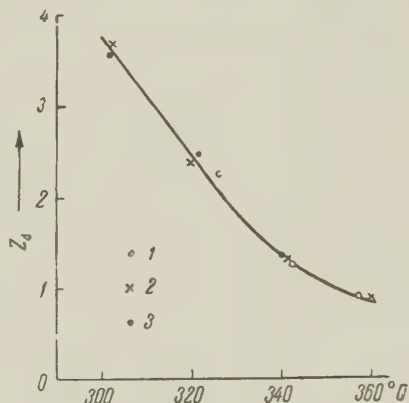


Рис. 1. Величина z_4 как функция температуры для смесей разных спиртов с водой: 1 — н-пропиловый спирт; 2 — н-бутиловый спирт; 3 — н-гексиловый спирт

различных температур. На рис. 1 показаны величины z_4 для исследованных спиртов при различных температу-

рах. Как видно из табл. 2, величины относительных адсорбционных коэффициентов воды, рассчитанные из опытных данных для *n*-пропилового, *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов, имеют значения, близкие между собой. Применяя к полученным данным выведенную ранее (4, 5) формулу

$$\Delta F = -RT \ln z_4, \quad (2)$$

находим свободную энергию адсорбционного вытеснения спирта водой с активной поверхности катализатора (см. табл. 2). В координатах $\lg z_4 - 1/T$ (рис. 2) экспериментальные точки располагаются на прямой. Отсюда были рассчитаны изменения теплосодержания ΔH и энтропии ΔS при адсорбционном вытеснении спиртов парами воды с активной поверхности катализатора (см. табл. 2).

Поскольку

$$z_4 = \frac{a_B}{a_{сп_1}} = \frac{a_B}{a_{сп_2}}, \quad (3)$$

Рис. 2. Зависимость $\lg z_4$ от обратной абсолютной температуры

где a_B , $a_{сп_1}$ и $a_{сп_2}$ — константы адсорбционного равновесия, соответственно, воды, одного спирта и другого спирта,

то
$$\frac{a_{сп_2}}{a_{сп_1}} = 1 \quad (4)$$

и, следовательно, адсорбционные коэффициенты спиртов в данном случае одинаковы. Одинаковость адсорбционных коэффициентов в свою очередь говорит об одинаковой ориентации молекул исследованных спиртов относительно активных центров поверхности катализатора.

На основании полученных нами опытных данных можно сделать заключение, что реакция дегидрогенизации спирта на окисном катализаторе в заметной степени тормозится водой; при этом абсолютные адсорбционные коэффициенты вода — спирт для первичных спиртов нормального строения являются функцией температуры и не зависят от длины углеродной цепи спирта.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР ОХН, 1957, 788, 795. ² Н. Lund, J. Вјеггит, Ber., 64, 210 (1931); 56, 894 (1923). ³ А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 497. ⁴ А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 723. ⁵ А. А. Баландин, ДАН, 63, 33 (1948).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. М. ВАРШАВСКИЙ, Г. Я. ВАСИЛЬЕВ, В. Л. КАРПОВ, Ю. С. ЛАЗУРКИН
и И. Я. ПЕТРОВ

**ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНЫМ ВОДОРОДОМ
И ТВЕРДЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЯДЕРНЫХ
ИЗЛУЧЕНИЙ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 24 VI 1957)

Как известно ⁽¹⁾, в процессе облучения полимерных углеводородов происходит выделение газообразных продуктов, содержащих главным образом водород. Представляет интерес выяснение вопроса об обратимости соответствующих процессов, т. е. возможности внедрения водорода из газовой фазы в молекулы полимера в процессе облучения. Нами предпринята попытка выяснить этот вопрос с помощью метода меченых атомов с использованием дейтерия. Изучался изотопный обмен между газообразным дейтерием и различными твердыми полимерами в поле излучения ядерного реактора.

Исследовались следующие полимеры винилового ряда: 1) Полиэтилен; непластифицированный; пленка толщиной 0,1 мм. 2) Полипропилен; получен методом каталитической полимеризации; т. пл. 110—130°; порошок. 3) Полистирол; получен эмульсионной полимеризацией; т. текуч. 175°; порошок. 4) Дивиниловый каучук; получен блочной полимеризацией; без добавок антистарителя; мелкие кусочки (2—3 мм). 5) Полиметилметакрилат; получен эмульсионной полимеризацией; порошок.

Навески исследуемых полимеров (~0,6 г) вносили в стеклянные ампулы емкостью 50—70 мл, после чего ампулы откачивали, заполняли газообразным дейтерием (~99,6%) и запаивали, охлаждая их при этом жидким воздухом (с целью увеличения количества дейтерия в ампуле). Запаянные ампулы помещали в корзинки из тонкой алюминиевой проволоки и подвергали облучению в водно-водяном реакторе. Для уменьшения радиационного нагрева канал заливали водой на высоту активной зоны. При максимальной дифференциальной дозе температура воды в канале не превышала 60°.

Расчетно-равновесная концентрация дейтерия в полимере (т. е. концентрация, рассчитанная при условии, что изотопный обмен дошел до равновесия, а коэффициент распределения дейтерия между связями С—Н и Н—Н приблизительно равен 3 ⁽²⁾) в условиях опыта составляет приблизительно 5—7 мол. %. В табл. 1 указано обнаруженное в действительности содержание дейтерия в каждом из полимеров после облучения.

Концентрацию дейтерия в полимере устанавливали, сжигая вещество в атмосфере кислорода и определяя с помощью капельного метода ⁽³⁾ содержание дейтерия в воде от сжигания. Для каждого из веществ проводили параллельно по четыре сжигания. Результаты параллельных измерений не различались больше чем на 0,02%. В табл. 1 приведены средние величины. Абсолютная точность капельного метода изотопного анализа в исследуемом интервале концентраций дейтерия (0,02—0,2 мол. %) составляет ±0,01—0,02%.

Для каждого из полимеров специально было показано, что внедрение дейтерия не связано с адсорбцией газообразного дейтерия. Поставленные с этой целью слепые опыты показали, что в отсутствие излучения дейтерия

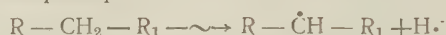
Таблица 1

Вещество	Доза Mrad	Концентрация дейтерия в полимере (мол. %)
Полиэтилен	400	0,18
Полипропилен	400	0,18
Полистирол	800	0,07
Дивиниловый каучук	400	0,06
Полиметилметакрилат	50	0,02

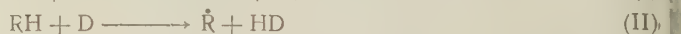
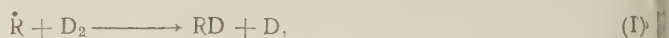
в полимере не обнаруживается. Чтобы убедиться в том, что действие излучения не активирует адсорбцию дейтерия на поверхности полимера, а внедрение дейтерия обусловлено изотопным обменом, отдельные навески каждого из облученных веществ перед сожжением десорбировали путем откачки в течение 10—20 час. в высоком вакууме при 100—150°. Содержание дейтерия в полимере в результате такой операции не изменялось.

Наблюдаемые эффекты обусловлены, очевидно, химическим взаимодействием между молекулами полимера и молекулярным дейтерием, протекающим под действием излучения, поскольку в отсутствие излучения изотопный обмен водорода в указанных условиях, как известно, не наблюдается.

Из исследованных полимеров наибольшее количество дейтерия внедрилось в полиэтилен и в полипропилен. Несколько более медленно обмен происходит в случае полибутадиена и полистирола, тогда как в полиметилметакрилате признаков обмена отметить не удалось. Все четыре полимера, для которых был обнаружен обмен, принадлежат к веществам, подвергающимся сшиванию под действием излучения. В настоящее время для полиэтилена принят механизм, согласно которому этот процесс идет через свободные радикалы, например



Вполне вероятно, что внедрение дейтерия в полимер в нашем случае происходит в результате реакции между полимерным радикалом и молекулой дейтерия:



и т. д. Равновесная концентрация растворенного дейтерия в полимере имеет порядок 10^{-6} моль/г ⁽⁴⁾. Поэтому механизм, при котором начальная стадия состоит в превращении $D_2 \rightarrow D + D$, менее вероятен, чем механизм (I)—(II). Следует отметить, что опыты проводились в гетерогенных условиях, в связи с чем количество дейтерия в полимере не может служить однозначной характеристикой вероятности протекания процесса (I)—(II). Однако в первом приближении такую связь все же можно принять, что позволяет сделать некоторые качественные выводы.

Не исключено также, что наблюдаемое внедрение дейтерия в молекулы полимеров обусловлено в какой-то мере изотопным обменом между газообразным дейтерием и свободными радикалами. Такого рода обмен в газовой фазе изучался Воеводским с сотрудниками ⁽⁵⁾.

Сравнение количества дейтерия, внедренного в полиэтилен и в полибутадиен, показывает, что присоединения водорода по двойным связям, по видимому, не происходит. Сравнительно слабый обмен, в случае полистирола можно объяснить его высокой радиационной стойкостью, т. е. малым выходом радикалов.

Отсутствие обмена в полиметилметакрилате может быть связано с тем, что образующиеся радикалы не могут принимать участия в реакции (I) вследствие стерических затруднений, однако не исключено, что оно обусловлено недостаточной дозой облучения.

Поступило
24 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ а) В. Л. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г., Отдел хим. наук, Изд. АН СССР, 1955, стр. 11. б) И. Я. Петров, В. Л. Карпов, Тр. I Совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР (в печати).
² Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, ДАН, 100, 97 (1955); ЖФХ, 29, 523 (1955).
³ А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Журн. анал. хим., 11, 746 (1956).
⁴ R. M. Wagner, Trans. Farad. Soc., 35, 628, 644 (1939). ⁵ В. В. Воеводский, Свободные радикалы в цепных газовых реакциях. Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1955.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ГРЯЗЕВ

АДСОРБЦИЯ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 1 VII 1957)

В литературе имеется большое количество работ по изучению адсорбции из бинарных растворов различных органических веществ на разнообразных адсорбентах. Значительно сложнее изучение тройных систем. В немногочисленных опубликованных исследованиях приведены лишь отдельные точки, преимущественно при небольших равномерных концентрациях (¹⁻³). При этом концентрация одного из компонентов смеси практически оставалась постоянной.

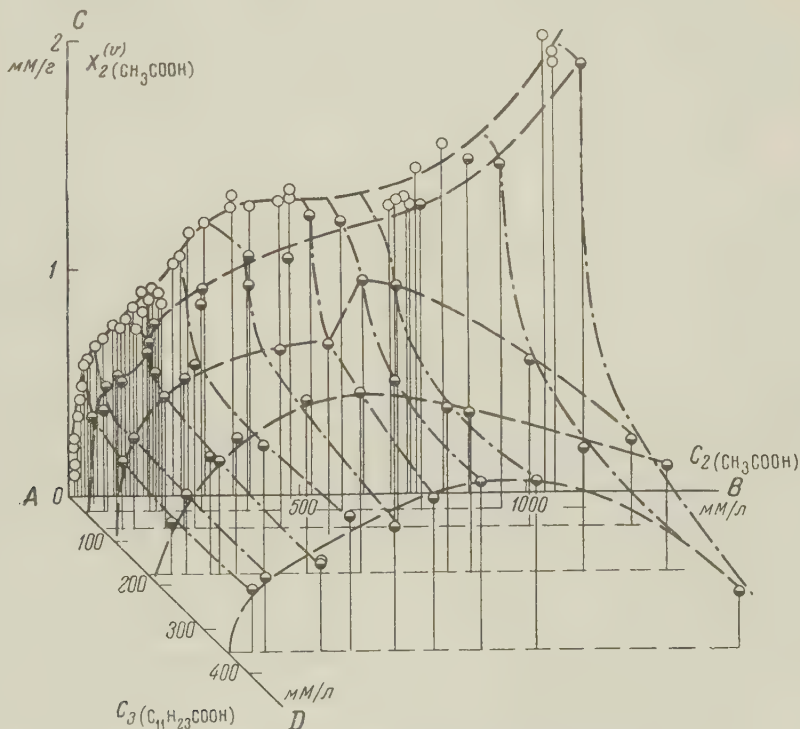


Рис. 1. Пространственная изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси: уксусная кислота — лауриновая кислота — цетан. Светлые кружки — адсорбция уксусной кислоты из цетана, наполовину зачеркнутые кружки — адсорбция уксусной кислоты из тройной смеси

Нами сняты изотермы адсорбции тройных систем в широком интервале концентраций и построены пространственные изотермы адсорбции этих систем. В данной работе приведены результаты по адсорбции из трехкомпонен-

тной системы: уксусная кислота — лауриновая кислота — цетан. В качестве адсорбента была использована одна из наиболее активных волжских опоков (№ 120 из района с. Каменный Яр, Сталинградской обл.) (3). Поверхность ее, определенная на гравиметрической установке по адсорбции паров метанола, оказалась равной 150 м²/г. Цетан и уксусная кислота подвергались очистке (см. (4)). Лауриновая кислота имела температуру плавления 43—44°. Ад-

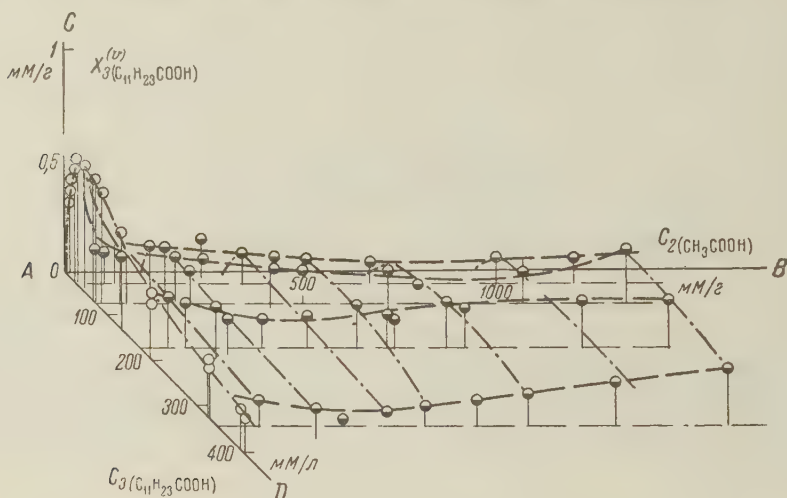


Рис. 2. Пространственная изотерма адсорбции лауриновой кислоты из тройной смеси. Светлые кружки — адсорбция лауриновой кислоты из цетана, наполовину зачерненные кружки — адсорбция лауриновой кислоты из тройной смеси

сорбционные опыты проводились по методике, принятой в лаборатории адсорбции МГУ (5).

Большое внимание было уделено анализам трехкомпонентных смесей. В связи с тем, что с помощью интерферометра можно анализировать только бинарные смеси, нами была разработана специальная методика анализа вышеуказанной тройной смеси. При разработке методики анализа была использована различная растворимость компонентов смеси в воде. Уксусная кислота полностью переходит в водный слой, а растворимость в воде цетана и лауриновой кислоты настолько ничтожна, что практически не влияет на показания такого чувствительного прибора, как интерферометр. Произведенной проверкой было подтверждено также, что ни цетан, ни лауриновая кислота не растворяются в водном растворе уксусной кислоты в интересующем нас интервале концентраций. После ряда уточнений анализа проводились следующим образом. К 5 мл исследуемой смеси прибавлялось 25 мл дистиллированной воды. Полученная смесь встряхивалась на механической мешалке при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем водный слой отделялся, центрифугировался и содержание в нем уксусной кислоты определялось на интерферометре ИТР-2. Содержание лауриновой кислоты в цетане после центрифугирования определялось на интерферометре.

На рис. 1 приведена пространственная изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси уксусная кислота — лауриновая кислота — цетан. На плоскости *СAB* изображена изотерма адсорбции уксусной кислоты из цетана (в отсутствие лауриновой кислоты). Интерпретация волнообразного характера этой кривой приведена нами в предыдущей работе (4). Присутствие лауриновой кислоты оказывает большое влияние как на величину адсорбции, так и на форму изотерм (при $C_2 = \text{const}$ или $C_3 = \text{const}$). Точки, расположенные в пространстве, ограниченном координатами *ABCD*, показывают величину адсорбции $X_2^{(v)}$ уксусной кислоты из тройной смеси. При адсорбции одной CH_3COOH из цетана или в присутствии небольших коли-

еств $C_{11}H_{23}COOH$ (при $C_3 < 100$ мм/л) изотермы имеют S-образный характер (ограниченно растворимая система). При больших значениях C_3 изучаемая система становится неограниченно растворимой и изотерма при $C_3 = \text{const}$ проходит через максимум. По мере увеличения равновесных концентраций лауриновой кислоты адсорбция снижается — особенно сильно при $C_3 \approx 100\text{--}200$ мм/л.

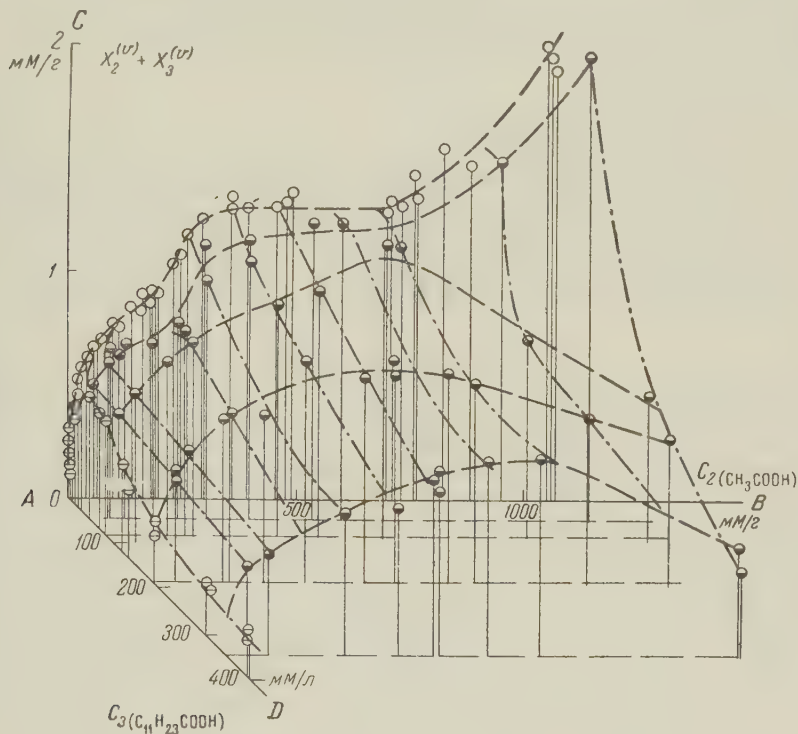


Рис. 3. Пространственная изотерма адсорбции уксусной и лауриновой кислот из тройной смеси. Светлые кружки — адсорбция уксусной кислоты из цетана, перечеркнутые кружки — адсорбция лауриновой кислоты из цетана, наполовину зачерненные кружки — адсорбция уксусной и лауриновой кислот из цетана

На рис. 2 приведены значения $X_3^{(v)}$ для той же тройной смеси. На плоскости CAD нанесена изотерма адсорбции лауриновой кислоты из цетана (в отсутствие уксусной кислоты). Так как лауриновая кислота неограниченно растворима в цетане, то изотерма проходит через максимум с последующим медленным падением. Точки, расположенные в пространстве, ограниченном координатами $ABCD$, показывают величину адсорбции $X_3^{(v)}$ лауриновой кислоты из тройной смеси. Адсорбция лауриновой кислоты при небольших значениях C_3 и C_2 довольно быстро падает, но затем по мере увеличения C_2 при $C_3 = \text{const}$ адсорбция даже возрастает за счет уменьшения адсорбции уксусной кислоты (см. рис. 1). При $C_2 = \text{const}$ значения $X_3^{(v)}$ проходят через максимум и сохраняется тот же характер изотерм адсорбции, как и в отсутствие уксусной кислоты. Однако положение максимума на каждой из изотерм ниже, чем в случае адсорбции одной лауриновой кислоты.

На рис. 3 приведена изотерма адсорбции обеих кислот из тройной смеси. По оси AC отложены суммированные значения $X_2^{(v)}$ и $X_3^{(v)}$. На плоскостях AB и CAD нанесены, соответственно, изотермы адсорбции уксусной и лауриновой кислот из бинарных смесей с цетаном. Общий характер изотерм адсорбции при $C_2 = \text{const}$ или $C_3 = \text{const}$ остается качественно таким же, как и на рис. 1. Это объясняется тем, что адсорбция уксусной кислоты по своей величине значительно превосходит адсорбцию лауриновой кислоты.

Наблюдается аналогичное изменение характера изотерм (при $C_3 = \text{const}$) из S-образной (ограниченно растворимая система) в изотермы, проходящие через максимум (неограниченно растворимая система).

Таким образом, нами изучена адсорбция из трехкомпонентных растворов в широком интервале равновесных концентраций и показано, что взаимное ограничение в адсорбции всех компонентов смеси оказывает влияние как на величину, так и на характер изотерм адсорбции.

Автор выражает признательность проф. А. В. Киселеву за ценные советы и помощь в работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Ермоленко, Изв. АН БССР, 3, 229 (1949). ² G. Pappas, D. F. Ottmer, Ind. and Eng. Chem., 5, 430 (1944). ³ Н. Н. Грязев, С. М. Раховская, Сборн. тр. Конференции по адсорбции при МГУ, 1957, стр. 196. ⁴ Н. Н. Грязев, ДАН 118, № 1 (1958). ⁵ А. В. Киселев, И. В. Шикалова, ЖФХ, 30, 94 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. ЛИТВИНЕНКО и Д. М. АЛЕКСАНДРОВА

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА В ИНЕРТНОМ
РАСТВОРИТЕЛЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 16 VIII 1957)

Изучение одним из авторов настоящей работы кинетики реакции ацилирования ряда ароматических аминов с целью выяснения характера влияния на их реакционную способность пространственных факторов (¹⁻⁵) показало также, что эта реакция чувствительна к среде. Учитывая, что последнее обстоятельство представляет интерес для теории и практики органической химии и принимая во внимание то, что с указанной точки зрения реакция ацилирования, насколько нам известно, еще не изучалась, мы предприняли исследование данного вопроса. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения влияния малых добавок бензойной кислоты на скорость реакции ацилирования анилина бензоилхлоридом и бензойным ангидридом в бензольном растворе. Экспериментальная методика описана в работе (¹).

Установлено, что реакция ацилирования ароматических аминов хлорангидридами и ангидридами органических кислот протекает по следующим схемам:



Если ацилирование хлорангидридом анилина и его простейших производных ведется в инертном растворителе, то, как показано Эбелем (⁶) и Хин-

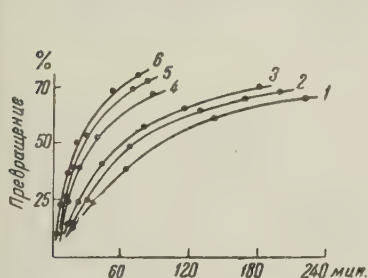


Рис. 1. Кинетические кривые реакции анилина с бензоилхлоридом при различных m : 0 (1); 0,0025 (2); 0,005 (3); 0,025 (4); 0,05 (5); 0,1 (6). $a = 0,00125$; $b = 0,0025$; $t = 25^\circ$

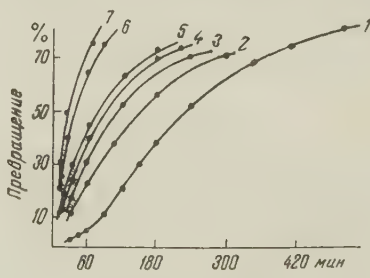


Рис. 2. Кинетические кривые реакции анилина с бензойным ангидридом при различных m : 0 (1); 0,001 (2); 0,0025 (3); 0,005 (4); 0,01 (5); 0,05 (6); 0,1 (7). $a = b = 0,01$; $t = 25^\circ$

сельвудом с сотр. (⁷⁻¹⁰), выделяющаяся в начальной стадии реакции молекула HCl связывается тотчас же второй молекулой амина с образованием совершенно нерастворимой и полностью нереакционноспособной по отношению к ацилирующему агенту соли. Чтобы убедиться в том, что только

солеобразованием, а не плохой растворимостью соли в бензоле, здесь обнаружена потеря реакционной способности, мы исследовали кинетику ацилирования 4-амино-4'-нитро-2,2'-диизопропоксифенила (⁴) и его хлоргидрата, хорошо растворимого в бензоле. Оказалось, что константа скорости ацилирования (*n*-нитробензоилхлоридом) соли примерно в 20 раз меньше, чем самого амина (*k*₂₅ равны 0,0024 и 0,0451 л/моль·сек). Итак, соляная кислота действует дезактивирующе на способность ароматического амина к ацилированию.

На рис. 1 и 2 показано *, что при ацилировании анилина как бензоилхлоридом, так и бензойным ангидридом скорость реакции под влиянием добавок бензойной кислоты заметно возрастает. Из схемы В следует, что бензойная кислота выделяется в ходе самого процесса ацилирования бензоилхлоридом. Таким образом, в чистом бензоле эта реакция должна быть автокаталитической. И действительно, кривая 1 на рис. 2 имеет S-образную форму, что характерно для автокатализа. Наличие уже небольших количеств бензойной кислоты в начальной стадии процесса ацилирования приводит к подавлению автокатализа**; это наглядно иллюстрируют другие кривые рис. 2.

Причина столь различного действия соляной и бензойной кислот на скорость ацилирования, по нашему мнению, вероятнее всего заключается в том, что указанные кислоты по-разному взаимодействуют с амином в бензольном растворе. В то время как соляная кислота переводит амин в малореакционноспособный по отношению к ацилирующим агентам катион, бензойная кислота с ароматическим амином не дает ионного соединения, в результате чего азот аминогруппы в последнем случае не переходит в четырехвалентное положительное состояние, что и обуславливает здесь высокую реакционную способность амина. Подтверждение тому, что ароматические амины образуют с соляной кислотой и органическими карбоновыми кислотами соединения принципиально различного типа, можно найти в работе П. П. Шорыгина и А. Х. Халилова (¹¹) (ср. (¹²)).

Представляло интерес выяснить, в какой количественной зависимости находится скорость реакции ацилирования от концентрации находящегося в растворителе кислотного катализатора. Для случая ацилирования бензоилхлоридом проще всего принять, что скорость реакции в бензоле, содержащем бензойную кислоту, описывается следующим уравнением:

$$-\frac{d[\text{ArCOCl}]}{dt} = k_0[\text{ArCOCl}][\text{ArNH}_2] + k_c[\text{ArCOCl}][\text{ArNH}_2][\text{ArCOOH}], \quad (1)$$

где *k*₀ и *k*_c константы скорости, соответственно, некаталитической и собственно каталитической реакций. Отсюда следует, что наблюдаемая константа скорости суммарного процесса равна:

$$k = k_0 + k_c m, \quad (2)$$

где *m* — аналитическая концентрация бензойной кислоты. Ясно, что выражение (2) будет справедливым и для случая ацилирования бензойным ангидридом, когда величина *m* станет достаточно большой.

Согласно (2) между константой скорости ацилирования и концентрацией бензойной кислоты должна наблюдаться линейная зависимость, чего, однако, опыт не подтвердил. Есть все основания считать, что причина несоблюдения линейной зависимости в данном случае заключается в том, что карбоновые кислоты обладают свойством ассоциироваться в димеры. Полагая, что бензойная кислота обнаруживает свой каталитический эффект главным об-

* На рис. 1—4 применены следующие обозначения: *a*, *b* и *m* — исходные концентрации соответственно, ацилирующего агента, амина и бензойной кислоты в мол/л; *t* — температура в °С.

** Скорость ацилирования бензоилхлоридом как в чистом бензоле, так и в присутствии растворенной в нем бензойной кислоты хорошо подчиняется бимолекулярному закону. Это же имеет место и для ацилирования бензойным ангидридом после того, как автокатализ подавлен достаточным количеством бензойной кислоты (приблизительно после ее концентрации, равной 0,005 мол/л).

разом за счет своей мономерной формы, мы на рис. 3 изобразили зависимость констант скорости ацилирования как бензоилхлоридом, так и бензойным ангидридом от концентрации находящихся в бензольном растворе мономеров, равной $m\alpha$, где α — степень диссоциации димеров на мономеры*. Теперь в обоих случаях экспериментальные точки вполне удовлетворительно ложатся на прямую. Следовательно, чтобы для ацилирования анилина бензоилхлоридом и бензойным ангидридом было справедливым соотношение (2), в нем необходимо аналитическую концентрацию бензойной кислоты заменить концентрацией ее мономерной формы, т. е.

$$k = k_0 + k_c m\alpha. \quad (3)$$

Длины отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат на рис. 3, должны численно совпадать с величиной константы скорости некаталитической реакции. Это хорошо иллюстрируется данными для реакции ацилирования бензоилхлоридом (кривая 1), так как здесь константа скорости некаталитической реакции измеряется непосредственно ($k_{25^\circ} = 0,0700$ л/мол·сек). Из-за автокатализа константу скорости некаталитической реакции для ацилирования бензойным ангидридом прямым путем определить нельзя, но она легко находится с помощью кривой 2 и равна 0,000816 л/мол·сек. Из тангенсов углов наклона прямых на том же рис. 3 можно вычислить величину константы скорости собственно каталитической реакции. Значения этой величины для ацилирования бензоилхлоридом и бензойным ангидридом соответственно равны 22,3 и 9,86 (в л²·моль²·сек).

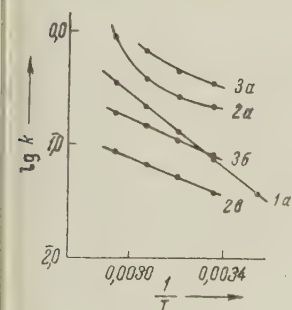


Рис. 4. Зависимость $\log k$ от $1/T$ при ацилировании анилина бензоилхлоридом (а) и бензойным ангидридом (б) при различных m : 0 (1); 0,025 (2); 0,1 (3)

здесь представить в виде одной простой функции $Ae^{-E/RT}$, то линейная зависимость $\log k$ от $1/T$ должна наблюдаться лишь тогда, когда одним из членов правой части (4) можно пренебречь. При этом возможны такие два крайних случая: 1) значение $m\alpha$ настолько мало, что величину k преимущественно определяет первый член, и находимое опытным путем значение энергии активации будет близко E_0 ; 2) значение $m\alpha$ достаточно велико, и k определяется главным образом вторым членом; следовательно, опытная

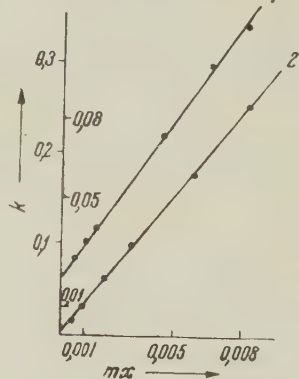


Рис. 3. Зависимость k от $m\alpha$ при ацилировании анилина бензоилхлоридом (1) и бензойным ангидридом (2), $t = 25^\circ$. Слева по оси ординат — значения k для 1, справа — для 2

Из рис. 4 видно, что при ацилировании анилина бензоилхлоридом температурная зависимость константы скорости строго подчиняется уравнению Аррениуса, если реакция проходит в чистом бензоле**. Когда же растворитель содержит бензойную кислоту, то между $\log k$ и $1/T$ линейного соотношения нет. Последнее нетрудно объяснить. Запишем выражение (3) в несколько ином виде:

$$k = A_0 e^{-E_0/RT} + (A_c e^{-E_c/RT}) m\alpha, \quad (4)$$

где A_0 , E_0 и A_c , E_c — аррениусовские параметры, соответственно, для некаталитической и каталитической реакций. Так как правую часть уравнения (4) нельзя

* Значения α вычислялись из констант диссоциации димеров бензойной кислоты на мономеры в бензольном растворе (13).

** Энергия активации, фактор частоты и энтропия активации для реакции ацилирования анилина бензоилхлоридом в чистом бензоле, соответственно, равны: 7700 кал/моль, $3,0 \cdot 10^4$ л/моль·сек и $-40,2$ кал/град·моль. Наше значение E_0 хорошо совпадает с величиной, определенной Хиншельвудом с сотр. (7350 (8) или 7600 (10)).

энергия активации будет приближаться к E_c . Естественно, что те предельные значения $m\alpha$, после которых один из указанных членов становится пренебрежимо мал в сравнении с другим, зависят и от соотношения между величинами k_0 и k_c . Отсутствие линейной связи между значениями $\log k$ и $1/T$ при ацилировании анилина бензоилхлоридом свидетельствует о том, что измерение скорости производилось в области таких концентраций бензойной кислоты, когда оба члена уравнения (4) между собою соизмеримы. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации бензойной кислоты температурная кривая для константы скорости имеет здесь большую тенденцию приближаться к прямой. При более высоких концентрациях кислоты измерений скорости не производилось ввиду трудной растворимости кислоты в бензоле. Однако для ацилирования анилина бензойным ангидридом при тех же концентрациях бензойной кислоты на рис. 4 мы уже наблюдаем прямые линии. Принимая во внимание сказанное выше, это легко понять, так как в последнем случае значение k_0 в сравнении с k_c очень незначительно. Опытное значение энергии активации здесь близко к 4000 кал/моль и не зависит существенно от изменения концентрации бензойной кислоты в пределах 0,005—0,1 моль/л.

Суждение о механизме влияния кислот на кинетику ацилирования анилина мы надеемся высказать несколько позже, после получения некоторых дополнительных экспериментальных данных.

Авторы признательны акад. АН УССР Е. А. Шилову, чл.-корр. АН УССР Н. А. Измайлову, проф. В. В. Воеводскому и доц. В. А. Пальму за консультации при истолковании результатов данной работы.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, 26, 3391 (1956). ² Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, 27, 234 (1957). ³ Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, А. Д. Гофман, ЖОХ, 27, 758 (1957). ⁴ Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, А. П. Греков, Э. А. Слободкина, Укр. хим. журн., 23, 223 (1957).
- ⁵ Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. журн., 23, 228 (1957). ⁶ F. Ebel, Ber., 60, 2079 (1927). ⁷ G. Grant, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1933, 1351.
- ⁸ E. Williams, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1934, 1079. ⁹ W. Newling, L. Staveley, C. Hinshelwood, Trans. Farad. Soc., 30, 597 (1934). ¹⁰ F. Stubbs, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., Suppl. Issue, № 1, 71 (1949). ¹¹ П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, ЖФХ, 25, 1475 (1951). ¹² G. Barrow, J. Am. Chem. Soc., 78, 5802 (1956). ¹³ F. Wall, F. Banes, J. Am. Chem. Soc., 67, 898 (1945).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. СТОЯНОВА

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТОВ
В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 VI 1957)

Одним из условий исследования объектов в электронном микроскопе является необходимость помещения их в вакуум. Вместе с тем есть ряд объектов и процессов, для исследования которых необходимо наличие газа. Поэтому с момента появления первой модели электронного микроскопа проводились поиски возможности электронномикроскопического исследования объектов в воздухе или газе (¹⁻⁷). Была разработана закрытая газовая камера, в которую можно было помещать объект без предварительного высушивания (¹), и открытая камера, позволяющая проводить наблюдение объектов в атмосфере газа при давлении 10—20 мм рт. ст. (⁴⁻⁶). Дальнейшее повышение давления в районе объекта сопровождалось ухудшением вакуума в колонне микроскопа и нарушением стабильности изображения.

Так как электронномикроскопическое исследование объектов в газовой среде требует повышения давления непосредственно в зоне объекта на несколько порядков по сравнению с давлением в колонне микроскопа, то элементы камеры, в которых содержатся объекты, должны иметь большую механическую прочность, чтобы выдерживать значительную разность давлений, быть достаточно герметичными, чтобы не пропускать газ из камеры в колонну микроскопа, и вместе с тем быть достаточно тонкими в зоне действия пучка, чтобы не вызывать значительного рассеяния электронов, проходящих через объект.

Проведенные нами опыты позволили разработать открытую микрокамеру, удовлетворяющую перечисленным выше требованиям (⁸). Эта камера отличается от существующих тем, что в ней можно изменять давление газа от 0 до 700 мм рт. ст. без нарушения режима работы микроскопа, не прерывая процесса наблюдения изображения. Герметичность камеры обеспечивалась за счет уплотнений и защитных пленок, нанесенных на диафрагмы, ограничивающие камеру объектов с двух сторон. В качестве защитных пленок использовались коллодиевые пленки, покрытые тонким угольным слоем.

Изменение давления газа в камере производилось соединением ее с баллоном, содержащим требуемый газ. Давление газа в зоне объекта измерялось U-образным ртутным манометром, давление в микроскопе — ионизационным манометром. Испытания показали хорошую герметичность камеры: при изменении давления в ней до 600—700 мм рт. ст. вакуум в колонне микроскопа снижался не более чем на 5—10%.

Влияние газа и защитных пленок на качество электронномикроскопического изображения. Наличие защитных пленок и газа над объектом приводит к увеличению общей толщины слоя, через который проходят электроны, формирующие изображение, и, следовательно, к ухудшению разрешения за счет хроматической ошибки. Воспользовавшись эмпирической формулой, выражающей соотношение между толщиной объекта и хроматической ошибкой, показывающей,

что разрешаемое расстояние не может быть меньше $1/10$ толщины объекта, мы получили для нашего случая разрешающую способность 50 \AA (для предельного режима).

По мере увеличения толщины рассеивающего слоя увеличивается количество электронов, рассеянных на столь большие углы, что большая их часть задерживается апертурной диафрагмой. Это обстоятельство приводит к снижению яркости изображения. Для восстановления исходной яркости приходится повышать нагрузку на объект.

Исследования показали, что две угольно-коллодиевые пленки микрокамеры рассеивают до 30% падающих электронов за пределы апертурного угла $8 \cdot 10^{-3}$ радиан при напряжении 80 кв. Увеличение давления в газовой камере вызывает снижение яркости изображения на 70% при высоте газового слоя 0,1 мм и на 20% при 0,03 мм при давлении, близком к атмосферному. Снижение яркости сопровождалось значительным снижением контрастности изображения. Для выбора оптимальных условий контрастности находилось распределение интенсивности на изображениях (δ) от апертуры объектива и ускоряющего напряжения при помощи фотографического метода и по нему определялась оптимальная апертура объектива. Она оказалась равной $8 \cdot 10^{-3}$ радиана. При этом оказалось, что величина минимального контраста мало зависит от апертуры объектива до угла $8 \cdot 10^{-3}$ радиан и значительно возрастает при увеличении ее свыше 10^{-2} радиан. С точки зрения достаточной яркости изображения апертура объектива в $8 \cdot 10^{-3}$ радиан может считаться удовлетворительной. Принимая предельный контраст изображения частицы 0,2, мы находим, что в газовой микрокамере может быть обнаружена частица золота диаметром 3 \AA и вещества органического происхождения $\sim 50 \text{ \AA}$.

Разрешение электронномикроскопического изображения определялось по частицам коллоидного золота, нанесенного на одну из защитных пленок. При давлении в микрокамере 120—170 мм рт. ст. было получено разрешение 80 \AA — 100 \AA , а при давлении 520 мм рт. ст. 120 \AA (рис. 1).

Наблюдение в электронном микроскопе процесса химической реакции. Полученные результаты свидетельствуют о возможности проводить электронномикроскопическое исследование объектов, находящихся в газовой среде, в том числе наблюдение химических реакций между газообразной и твердой фазами.

В качестве примера нами была выбрана реакция между серебром и газообразным сероводородом в присутствии кислорода. Серебро наносилось испарением в вакууме на пленку одной из диафрагм камеры. Опыты проводились с микрокамерами, имевшими хорошую герметичность.

Перед началом реакции структура исходного слоя проверялась электронномикроскопическим и электронографическим методами. Внешний вид исходного слоя серебра и его электронограмма приведены на рис. 2а, а'. Подавая в камеру смесь газообразного сероводорода ($p^{\text{H}_2\text{S}} = 30 \text{ мм рт. ст.}$) и кислорода ($p^{\text{O}_2} = 10 \text{ мм рт. ст.}$), следили за изменением структуры исходного слоя. На наблюдаемом участке через две минуты с момента подачи газа начиналось движение частиц (рис. 2б, б'). Большая скорость, с которой происходила миграция, не позволяла получить в этот момент резкого снимка при экспозиции 1—2 сек. По электронографической картине было установлено, что этот момент соответствует началу химической реакции: здесь наряду

Рис. 1. Коллоидное золото в микрокамере; $V = 80 \text{ кв.}$ а — $p = 170 \text{ мм рт. ст.}$, б — $p = 520 \text{ мм рт. ст.}$

Рис. 2. Электронномикроскопические изображения (а, б, в, в₀, г) и электронограммы (а', б', в') структуры слоя серебра в процессе реакции с сероводородом и кислородом; $V = 80 \text{ кв.}$ а, а' — исходный слой, б, б' — слой через 2 мин. после начала реакции, в, в' — слой через 3 и 4 мин. после начала реакции, г — соседний с облучаемым участок: I — более далекий от облучаемого, II — граничный с облучаемым

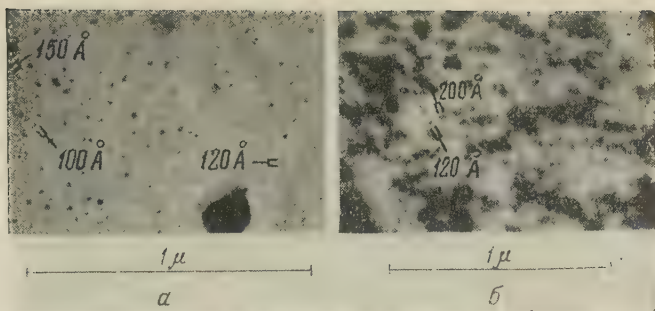


Рис. 1

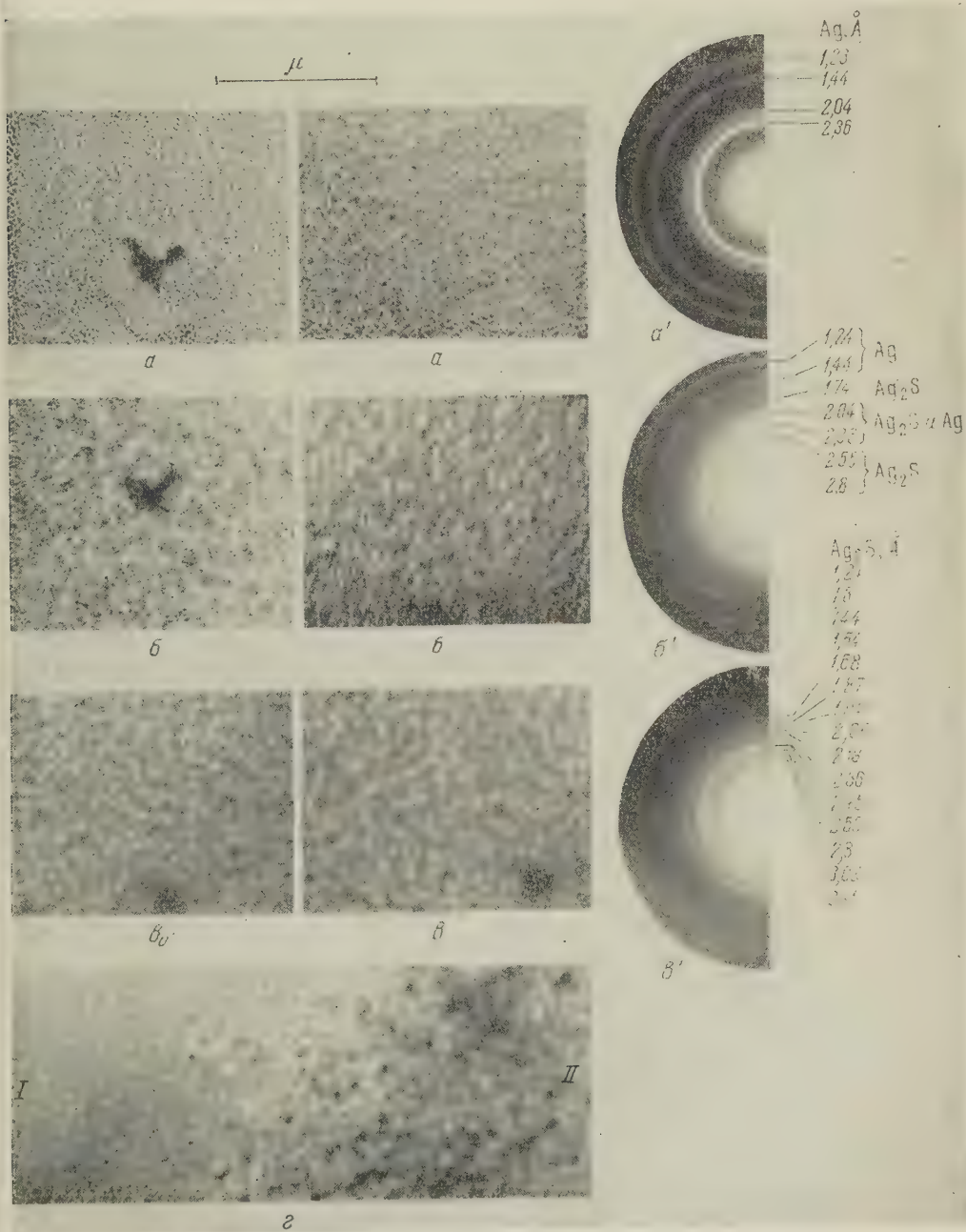


Рис. 2

линиями серебра появились линии Ag_2S (рис. 26'). Полное превращение серебра в Ag_2S на наблюдаемом участке окончилось через 3—4 мин. (рис. 26, 6').

Дальнейшие наблюдения показали, что такое быстрое превращение Ag в Ag_2S произошло лишь на участке, облучаемом электронами. На соседних участках, экранированных от облучения, сохранялась исходная структура (рис. 2 г).

Контрольные опыты в трубке, проведенные в идентичных с газовой микрокамерой условиях, показали, что быстрое (в течение 2—3 мин.) превращение Ag в Ag_2S происходит при температуре 95—100°. При температуре ниже 80° сколько-нибудь заметное изменение в структуре серебра за такой короткий срок не наблюдается. Следовательно, пучок оказывает термическое действие на объект, ускоряя реакцию.

При электронномикроскопическом исследовании процесса реакции в ряде случаев наблюдалось уменьшение количества вещества на облучаемом участке и увеличение на соседнем с ним (рис. 2 г). По-видимому, это происходило вследствие значительного перепада температур на облучаемом и необлучаемом участках.

Кроме положительного воздействия электронов, способствующего более быстрому течению реакции, наблюдалось и отрицательное действие их, выражавшееся в образовании на объекте пленки, толщина которой увеличивалась пропорционально времени и интенсивности облучения. Появление пленки приводило к значительному снижению контраста изображения. В том случае, когда реакция шла быстрее, чем процесс образования пленки, можно было наблюдать все этапы реакции. В противном случае реакция прекращалась на одной из начальных стадий. При выборе режима реакции необходимо принимать во внимание это обстоятельство.

Электронномикроскопическое наблюдение процесса реакции между серебром и сероводородом в присутствии кислорода позволило проследить процесс превращения серебра в сернистое серебро и обнаружить при этом, что слой серебра, полученный испарением в вакууме, состоит из аггломератов, представляющих собой не отдельные структурные единицы, а совокупность нескольких структурных единиц. В реакцию вступает не весь аггломерат, а каждая структурная единица в отдельности с последующим укрупнением за счет коагуляции частиц при превращении серебра в сернистое серебро.

Таким образом, разработанная методика показала возможность электронномикроскопического исследования объектов в газовой среде с разрешением не ниже 120 Å при давлении близком к атмосферному. Применение ее к исследованию химической реакции позволяет проследить в электронном микроскопе процесс реакции между газообразной и твердой фазой на различных этапах реакции.

Поступило
1 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Rudenberg, Österr. Patentschrift, № 137611 (1934). ² F. Krause, Naturwiss., 25, 817 (1937); Schwed. Patent 101576, 1938. ³ M. V. Ardenne, D. Beischer, Zs. Elektrochem., 46, 270 (1940). ⁴ E. Ruska, Koll. Zs., 100, 212 (1942). ⁵ M. V. Ardenne, Zs. techn. Phys., 8, 239 (1939); Zs. Phys. Chem., 51, 61 (1942). ⁶ L. Morton, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 7, 553 (1935). ⁷ J. M. Abrams, I. W. McVain, J. Appl. Phys., 15, 607 (1944); Science, 100, 273 (1944). ⁸ И. Г. Стоянова, А. И. Фример, ДАН, 94, 459 (1954). ⁹ И. Г. Стоянова, П. В. Зайцев, С. В. Безлепкина, Авт. свид. № 584676/26 от 16 X 1957 г.

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, С. Б. БРАНДТ, Е. Н. БАРТНИЦКИЙ
В. С. ГУРВИЧ и С. А. ГАСАНОВ

К ВОПРОСУ О СОХРАННОСТИ РАДИОГЕННОГО АРГОНА В ГЛАУКОНИТАХ

В 1956 г. М. М. Рубинштейном ⁽¹⁾ и К. С. Магатаевым ⁽²⁾ были сделаны сообщения о первых результатах определения абсолютного возраста осадочных пород по аутигенному минералу глаукониту.

Основной предпосылкой использования глауконита для целей определения абсолютного возраста осадочных пород явилось большое сходство его структуры со структурой слюд, в частности биотита. Действительно, для глауконитов ⁽³⁻⁵⁾, так же как и для слюд вообще, характерно наличие кремнекислородных тетраэдров, которые соединяются в гексагональные слои вследствие общности ионов кислорода для двух тетраэдров. Два такие слоя соединяются октаэдрической координацией вокруг ионов алюминия

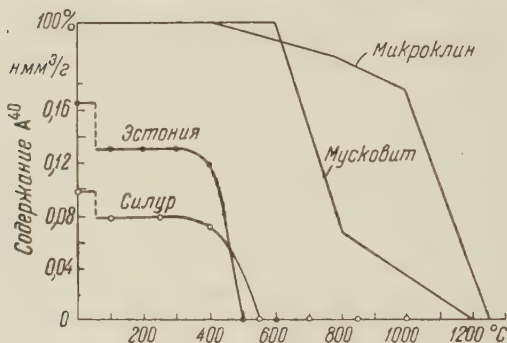


Рис. 1

магния и других. Между двумя такими сложными слоями помещаются ионы калия. Поэтому казалось бы, глаукониты могут быть вполне пригодным материалом для определения абсолютного возраста осадочных пород, тем более, что первые результаты измерений показали хорошие совпадения абсолютного возраста, предполагаемым геологическим. Однако, насколько нам известно, никаких конкретных исследований по сохранности радиогенного аргона в глауконитах до сих пор не было, а суждения о сходстве структуры глауконита и слюд не являются достаточным доказательством пригодности глауконитов для целей определения абсолютного возраста осадочных пород.

Наряду с указаниями на хорошую устойчивость структуры глауконитов имеются и указания на слабую связь калия с решеткой ⁽⁴⁾. Так, при 4-часовом кипячении глауконита с раствором нитрата таллия 25% калий оказались замещенными на таллий, в то время как для биотита такого замещения почти не наблюдалось. Объясняется это тем, что размер зерен биотита намного больше, чем у глауконита, то есть поверхность намного меньше, а замещаются только те ионы калия, которые находятся вблизи поверхности. На слабую связь поверхностных ионов К со структурой слюды указывает также и Берхин ⁽⁶⁾. Таким образом, сохранность калия, а следовательно, и радиогенного аргона в слюдах, видимо, зависит от степени дисперсности слюд.

При определении радиогенного аргона в глауконитах Дагестана было обнаружено, что в некоторых случаях наблюдается заниженное содержание радиогенного аргона вплоть до его полного отсутствия. Определения про-

извoдились масс-спектрoметрическим методом изoтoпнoгo разбавления, раз-
работанным в Дагестанском филиале АН СССР (7-9).

Для выяснения вопроса о сохранности радиогенного аргона в глауконитах мы исследовали зависимость между количеством выделенного радиогенного аргона при предварительном нагреве и температурой нагрева. Для исследования были взяты два образца глауконитов: Силур — фракция 0,05—0,25 мм (К. С. Магатаев) и Эстония — фракция 0,25—1,0 мм (М. М. Рубинштейн) с содержанием радиогенного аргона соответственно 0,098 нмм³/г и 0,165 гмм³/г. Навески образцов прогревались в интервале температур от 100 до 1150°. Параллельно готовились пробы для рентгеноструктурного анализа (снятие порошкограмм). Условия прогрева приведены в табл. 1.

После прогрева образцов проводилось определение оставшегося в них радиогенного аргона (см. табл. 1). Полученные результаты представлены графически на рис. 1, где для сравнения представлены и кривые Э. К. Герлинга для мусковита и микроклина (10).

Как видно из рис. 1, если выделение радиогенного аргона из микроклина начинается при $T = 400^\circ$, а из мусковита — при $T > 600^\circ$, то для глауконита уже при 100° происходит потеря приблизительно 20% радиогенного аргона, а к 500° происходит его полное выделение. В то же время для микроклина 8-часовой прогрев при 1200° дает потерю всего лишь 76% радиогенного

Таблица 1

Образец	Навеска в г	Прогр. Т°С	Время прогр. в час	Условия прогрева	Количество оставшегося A_{40} в нмм ³ /г
Силур	До прогрева				0,098
	3	100	10	Ток азота	0,078
	3	250	10	" "	0,079
	3	400	10	" "	0,071
	3	550	10	" "	0,000
	3	700	10	" "	0,000
	3	850	10	" "	0,000
	3	1000	10	" "	0,000
	3	1150	10	" "	0,000
					0,000
Эстония	До прогрева				0,165
	2	100	8	На воздухе	0,131
	2	200	8	" "	0,129
	2	300	8	" "	0,118
	2	400	8	" "	0,000
	2	500	8	" "	0,000
	2	600	8	" "	

Таблица 2

№ линии	T = 20°		T = 100°		T = 550°		№ линии	T = 20°		T = 100°		T = 550°	
	I	n/d	I	n/d	I	n/d		I	n/d	I	n/d	I	n/d
Образец Силур							Образец Эстония						
1	3	0,761	3	0,761	3	0,761	1	2	0,792	2	0,792	1	0,792
2	1	0,713	1	0,713	1	0,713	2	3	0,762	3	0,761	3	0,762
3	4	0,657	5	0,657	4	0,657	3	1	0,667	1	0,667	1	0,667
4	1	0,637	1	0,647	1	0,647	4	5	0,652	5	0,648	5	0,648
5	1	0,599	2	0,605	2	0,600	5	2	0,594	2	0,594	2	0,594
6	2	0,548	2	0,548	2	0,548	6	1	0,487	1	0,487	1	0,487
7	1	0,500	1	0,506	1	0,506	7	1	0,448	1	0,455	2	0,450
8	2	0,487	2	0,493	2	0,493	8	2	0,442	2	0,442	1	0,442
9	3	0,448	3	0,448	3	0,448	9	2	0,428	2	0,436	2	0,436
10	2	0,436	2	0,436	2	0,436	10	5	0,402	4	0,408	3	0,408
11	3	0,409	4	0,409	4	0,409	11	5	0,375	5	0,375	5	0,375
12	5	0,382	5	0,382	5	0,382	12	1	0,354	2	0,361	1	0,361
13	1	0,368	1	0,368	1	0,368	13	3	0,312	3	0,312	2	0,312
14	2	0,341	2	0,348	2	0,348	14	3	0,284	4	0,284	5	0,284
15	5	0,334	1	0,340	4	0,340	15	3	0,255	4	0,262	2	0,262
16	1	0,312	2	0,312	2	0,312	16	1	0,226	2	0,226	1	0,226
17	4	0,290	3	0,284	5	0,284	17	2	0,211	2	0,218	2	0,218
18	3	0,262	3	0,262	3	0,262	18	3	0,203	4	0,211	4	0,211
19	2	0,226	2	0,233	2	0,233	19	3	0,091	4	0,091	4	0,091
20	3	0,211	4	0,211	4	0,211	20	3	0,076	4	0,076	4	0,076

аргона (¹¹). Это указывает на очень слабую связь радиогенного аргона с кристаллической решеткой глауконитов.

То, что выделение радиогенного аргона происходит до начала разрушения решетки глауконита, подтверждается также и полученными нами порошкограммами, которые для данного образца почти не отличаются друг от друга (см. табл. 2).

Кривые выделения радиогенного аргона из глауконита интересно сравнить с кривыми, получающимися при термическом анализе (^{12,13}). Термограммы глауконита имеют 2 эндотермических эффекта: между 100 и 200° и между 500 и 600° (рис. 2). Появление первого пика объясняется выделением из глауконита адсорбированной воды, а второго — выделением конституционной воды. С этими пиками совпадают и пики, получившиеся на кривой выделения аргона. По-видимому, потеря адсорбированной воды глауконитами влечет за собой потерю 20% аргона, а потеря конституционной — всего остального. Это также указывает на слабую связь радиогенного аргона, и, по всей вероятности, калия, с решеткой глауконита. Однако для выяснения вопросов о сохранности радиогенного аргона в глауконите необходимы дальнейшие исследования.

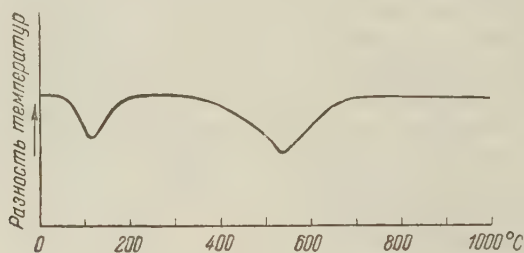


Рис. 2.

Для определения абсолютного возраста осадочных пород по глауконитам необходимо достаточно полно знать геологическую историю каждого образца.

Возможно, что глауконит может быть использован в качестве материала для палеотермометрических исследований.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Рубинштейн, Тр. 5-й сессии Комиссии по определению абс. возраста геолог. формаций, М., 1957. ² К. С. Магатаев, Там же. ³ S. B. Hendricks, C. S. Ross, Am. Mineral., 26, № 12, 683 (1941). ⁴ J. W. Gruner, Am. Mineral., 20, № 10, 699 (1935). ⁵ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ⁶ С. И. Берхин, ДАН, 91, № 2, 389 (1953). ⁷ Х. И. Амирханов, Тр. 3-й сессии Комиссии по определению абс. возраста, М., 1955. ⁸ Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, Экспресс-метод определения абсолютного возраста по распаду K^{40} в A^{40} . Отчет о работе 1953 и 1954 гг. Дагфилиала АН СССР. ⁹ Х. И. Амирханов, С. Б. Брандт, Определение абс. возраста пород аргоновым методом, Махачкала, 1956. ¹⁰ Э. К. Герлинг, М. Л. Ященко, Г. М. Ермолин, В. Г. Баркан, Тр. 3-й сессии Комиссии по определению абс. возраста, М., 1955. ¹¹ Э. К. Герлинг, Н. Е. Титов, Г. М. Ермолин, ДАН, 68, № 3, 553 (1949). ¹² А. И. Цветков, Е. П. Вальяхина, Материалы по термическому исследованию минералов, 3, Слюды, М., 1956. ¹³ И. А. Преображенский, С. Г. Саркисян, Минералы осадочных пород, М., 1954.

С. Д. БАЛАХОВСКИЙ и И. В. КУЗНЕЦОВА

КАРОТИНОИДНЫЕ ПОЛИЕНЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЗМЕ

РЕТИНОЛ-НЕДОСТАТОЧНОСТЬ И ОКИСЛЕНИЕ СЕРЫ В ОРГАНИЗМЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 VI 1957)

Вопрос о роли каротиноидов в процессе биологического окисления не нов; первые высказывания об этом принадлежат еще Арно (1).

Исследование этого вопроса представляет значительный интерес, поскольку известно, что ретинол (витамин А) играет ответственную роль в организме млекопитающих и что в отсутствие витамина организм гибнет, обнаруживая разнообразные поражения. К сожалению, не выяснено, в какой степени эти поражения связаны с нарушением процесса окисления. Решению этой сложной задачи мешает наступающая еще до исчерпания всех запасов витамина смерть животного, вследствие чего обслуживаемые витамином функции не подавляются у авитаминозных животных полностью, а лишь затормаживаются и обнаружение их становится затруднительным. Это приводит к тому, что к исследованию вопроса о влиянии авитаминоза А на окислительные процессы, и, в частности, на серный обмен приходится подходить разнообразными путями, прибегая как к опытам в целом организме, так и к модельным опытам.

Модельными опытами нам удалось показать, что каротиноидные полиены обладают способностью активировать молекулярный и перекисный кислород (2), но в других случаях могут проявлять себя как ингибиторы окислительного процесса (3). Примером может служить торможение каталитического окисления аскорбиновой кислоты в присутствии ионной или органически связанной меди или, наконец, медного фермента, осуществляемое каротиноидом (4). Вместе с Н. Н. Дроздовой мы наблюдали торможение каталитического окисления цистеина в цистин (4), которое протекает, как известно, с образованием —S—S-мостиков за счет SH-групп цистеина. Во всех этих случаях торможение окисления не было конкурентным; в этих примерах речь может идти только о прямом антагонизме, о непосредственном антиоксидантном действии.

В другой категории случаев торможение окисления может быть косвенным. Согласно Вишеру (6) витамин А тормозит окисление (основной обмен), действуя на щитовидную железу или ее гормон; последний сенсibiliзирует клетки, т. е. повышает их чувствительность к адреналину, введение которого в ткани активирует окисление. Насколько верна концепция Вишера, покажут будущие исследования.

«Принято считать, что процесс кератинизации — образование богатого серой белка кератина — является результатом образования —S—S-мостиков за счет SH-групп предшественников кератина (7). Такого рода реакция катализируется медью и является окислительным процессом, который, как мы уже видели, тормозится каротиноидами. Таким образом, типичное проявление А-авитаминоза — избыточная кератинизация — является результатом окислительного процесса, который ингибируется витамином.

Данные эмпирического наблюдения над авитаминозными животными не входят себе объяснение в модельных опытах. Из вышесказанного следует таким образом, что с точки зрения серного обмена ретинол является антиоксидантом.

Вопрос о том, как влияет витамин на суммарный результат серного обмена, связан с предыдущим и имеет большое значение для понимания роли ретинола в организме. Поставленные в соответствии с этим опыты преследовали цель выяснения влияния каротиноидных полиенов на интенсивность окисления так называемой «нейтральной», т. е. восстановленной, серы органических соединений в минеральную серу сульфатов.

Опыты ставились на нормальных и авитаминозных животных. Контролем служили нормальные животные, находившиеся на том же авитаминозном режиме, но получавшие дополнительно витамин А в виде смесей морковного или препарата из рыбьего жира.

В каждый опыт брались 2 контрольные и 2 авитаминозные крысы. Наблюдение начиналось лишь после того, как у подопытных животных обнаруживались явные признаки авитаминоза: потеря в весе, явления кератинизации и ксерофтальмии.

Животные брались в опыт через 24 часа после последней еды, чем обеспечивался переход в мочу одной только эндогенной серы и исключалась возможность затемнения картины поступлением в организм серы в виде серы из него пищевой серы.

Подопытным животным вводили внутрибрюшинно меченый (S^{35}) метионин из расчета 300 000 имп/мин на 100 г живого веса ($0,54 \mu \text{Ci}$). Моча этих животных собиралась, фракционировалась и подвергалась исследованию на радиоактивность. Это осуществлялось нанесением небольшого, но точно отмеренного количества мочи на плоский диск. Активность высушенного диска определялась на счетчике Гейгер—Мюллера. Во избежание самопоглощения на диск с поверхностью около $2,5 \text{ см}^2$ наносилось не более 3 мг сухого вещества. Таким путем определялась общая активность мочи.

Для определения неорганической и органической фракций серы к моче прибавлялся хлористый барий, в результате чего минеральная сера выпала в осадок. В растворе оставалась одна органическая сера, которая определялась таким же способом, как и общая сера. Активность ее выражалась в процентах от общей активности. Неорганическая сера определялась по разности.

Предыдущие наши исследования⁽⁸⁾ заставляли нас думать, что хотя при ретиноловой недостаточности в организме происходят сдвиги в области серного обмена, но депонирования серы при авитаминозе нет: кератинизация у авитаминозных животных является лишь результатом процесса перераспределения и конденсации более мелких, существующих в норме, молекул серусодержащих соединений, которые могут рассматриваться как предшественники кератина.

Этот вывод подтверждается опытами, в которых при определении общей активности серы, выделенной с мочой в течение суток, не удалось обнаружить сколько-нибудь существенной разницы между средним количеством выведенной S^{35} у нормальных и авитаминозных животных, а именно $14,4 \pm 9,2\%$ от введенной дозы у нормальных животных и $13,9\% \pm 6,4\%$ у авитаминозных.

Таким образом, количество выделенной S^{35} оказалось приблизительно одинаковым у нормальных и авитаминозных животных, между тем как степень окисления у нормальных и авитаминозных животных, как мы сейчас увидим, различна.

Опыты, проведенные с фракционированной мочой, представлены на рис. 1. Вся выделенная за сутки активность (органическая + неорганическая фракции) была принята за 100%. В каждом опыте была рассчитана активность отдельных фракций в процентах от общей активности

моче как у контрольного (здорового) животного, так и у авитаминозного животного. Рассмотрение рисунка показывает, что во всех случаях активность фракции окисленной серы у авитаминозных животных была выше, чем у контрольных.

Полученные результаты можно суммировать следующим образом. В каждом опыте участвовало 2 нормальных и 2 авитаминозных животных. Всего в настоящую серию опытов взято 44 животных. Распределение активности между фракциями мочевой серы в процентах к активности цельной мочи было следующим. Нормальные крысы выделяли в окисленном виде $34 \pm 11,5\%$ от всей S^{35} . Авитаминозные выделяли в окисленном виде $47 \pm 12,85\%$ всей S^{35} . Это свидетельствует о том, что в условиях целого организма ретинол тормозит окисление восстановленной («нейтральной») серы в сульфат (минеральную серу) так же, как он тормозит окисление SH-групп в дисульфидные.

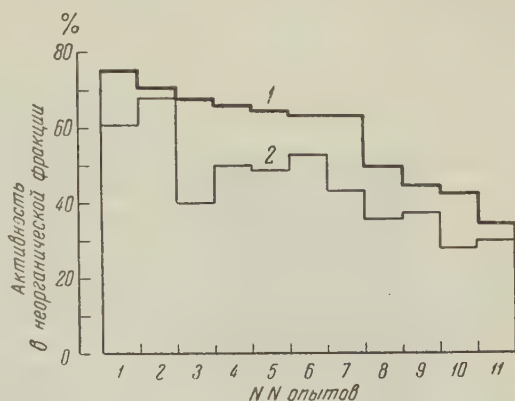


Рис. 1. Уровень активности в неорганической фракции мочи по отношению ко всей активности. 1 — у авитаминозных животных, 2 — у контрольных животных

Поступило
27 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Arnaud, C. R., 102, 1119 (1886). ² Н. А. Троицкая, С. Д. Балаховский, ДАН, 82, № 1, 119 (1952); 82, № 2, 285 (1952). Н. Н. Дроздова, С. Д. Балаховский, Биохимия, 20, № 3, 381 (1955). ³ С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, В. Н. Федорова, ДАН, 87, № 3, 453 (1952); Биохимия, 18, № 18, 112 (1953). ⁴ С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, ДАН, 109, № 2 (1955). ⁵ С. Д. Балаховский, Н. Н. Дроздова, Биохимия, 22, 330 (1957). ⁶ M. D. De Vriescher, La regulation hormonale du métabolisme et la vitamine A, Paris—Bruxelles, 1946. ⁷ H. Martson, Proc. Roy. Soc., A, 199, 273 (1949). ⁸ С. Д. Балаховский, И. В. Кузнецова, Сесс. АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Сборн. докл., 1955, стр. 320. ⁹ С. Д. Балаховский, Е. В. Воскресенская, В. Н. Федорова, ДАН, 97, № 1, 115 (1954).

Т. Н. ЕВРЕИНОВА, Л. П. ЕРМОЛАЕВА и А. М. ГЕРАСИМОВА

ПУРИНОВЫЕ И ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ ТЕРМОФИЛЬНОГО ВАРИАНТА *BACILLUS MYCOIDES*

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 IX 1957)

Химизм жизни при высоких температурах является мало изученной областью. Очевидно, термофилы должны иметь свои химические особенности. В микроорганизмах содержится довольно много пуриновых и пиримидиновых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, нуклеотидов, нуклеозидов. Последние служат источниками коферментов ряда биологических реакций и богаты энергией фосфорных соединений⁽⁴⁾. Данное исследование проводится впервые. Представлялось интересным выяснить влияние высокой температуры на общее, суммарное содержание пуриновых

Таблица 1

Таблица 2

Морфологическая характеристика культуры				Содержание пуриновых и пиримидиновых оснований в абсолютно сухой бактериальной массе				
Температура' выращивания °С	Палочки	Палочки со спорами	Споры	Основание	В процентах		В микромилиях на грамм	
	Процент от общего числа клеток				при 58°	при 44°	при 58*	при 44*
58	76,5	18,3	5,2	Гуанин	0,567	0,713	3747	4712
				Аденин	0,337	0,421	2486	3116
44	78,3	15,2	6,5	Цитозин	0,196	0,250	1764	2251
				Урацил	0,178	0,250	1587	2333
				Тимин	0.096	0.238	769	1094

и пиримидиновых оснований у микробов. Объектом работы служил термофильный протеолитический вариант *Bacillus mycoides*, выделенный С. З. Броцкой из осадка сточных вод, сбрасываемых в термофильных метантенках⁽¹⁾. Культура *Bac. mycoides* выращивалась на мясо-пептонном бульоне* при 58° в течение 12 час. и при 44° в течение 18 час. При этом в обоих вариантах стадии развития были одинаковые.

Стадии устанавливались по морфологической характеристике культуры путем подсчета различных форм: палочек, палочек со спорами и спор — в камере Тома⁽³⁾. Цифровые данные приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что морфологическая картина культуры, выращенной при 58°, почти такая же, как и культуры, выращенной при 44°.

Бактериальная пленка промывалась водой от остатков культуральной жидкости и возможных продуктов автолиза, затем высушивалась спиртом и окончательно досушивалась в вакуум-эксикаторе. Отделение культуральной жидкости, воды и спирта от бактериальных тел производилось путем центрифугирования при 2000 об/мин в течение 5 мин.

При расчете содержания пуриновых и пиримидиновых оснований в бактериальной массе принимался во внимание вес веществ, перешедших в спирт. Для этого из спиртовых центрифугатов спирт отгонялся в вакууме, и остаток взвешивался. В остатке пуриновых и пиримидиновых оснований обнаружено не было.

* Состав питательной среды: пептон Хотингера 200 мл, мясная вода 1/2 400 мл, водопроводная вода 400 мл, поваренная соль 5 г.

Пуриновые и пиримидиновые основания определялись в бактериальной массе хроматографическим методом на бумаге (8⁹). 40—80 мг бактериальной массы с влажностью 11—12,7% гидролизовались 56%* надхлорной кислотой. На 10 мг массы бралось 0,2 мл кислоты. Гидролиз велся в плотно закрытом бюксе при 105° в течение 2,5 час. Указанное время давало наибольший выход оснований. По окончании гидролиза гидролизат фильтровался, разбавлялся в 1,5—2 раза дистиллированной водой, доводился до определенного объема и служил для дальнейших анализов. 50—100 μ л гидролизата наносилось на полоски бумаги (для хроматограмм применялась ленинградская бумага № 2, промытая водой, 2*N* уксусной кислотой, дистиллированной водой и бидистиллятом).



Рис. 1. Гуанин и аденин (сверху вниз) в растворителе Кирби (негатив)

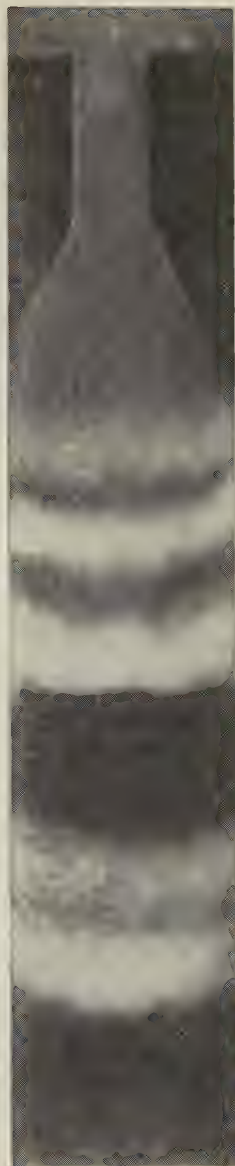


Рис. 2. Гуанин, аденин, цитозин, урацил, тимин (сверху вниз) в смешанном растворителе (негатив)

Нисходящая хроматограмма разгонялась в растворителе Кирби⁽⁶⁾ (метанол, HCl , H_2O с объемным отношением 70 : 20 : 10) в камере, насыщенной парами изопропанолового растворителя⁽⁷⁾ (изопропанол, HCl , H_2O

* При гидролизе 72% надхлорной кислотой происходит частичное разрушение гуанина.

с объемным отношением 170 : 41 : 39). Экспозиция 6—8 час. при температуре 18—20°. В растворителе Кирби аденин хорошо отходил от гуанина (см. рис. 1), однако тимин обычно шел вместе с фронтом растворителя. Изопропаноловый растворитель задерживает уход тимина. Но при употреблении одного изопропанолового растворителя гуанин плохо отходит от аденина. В результате указанной комбинации двух растворителей гидролизат разгоняется на все пять оснований. Порядок расположения пятен на хроматограммах сверху вниз был следующий: гуанин, аденин, цитозин, урацил, тимин (см. рис. 2).

Полученные хроматограммы фотографировались в ультрафиолетовом свете. В качестве источника ультрафиолетовых лучей употреблялась ртутно-кварцевая лампа ПРК-4. Пуриновые и пиримидиновые основания имеют максимум поглощения в длинах волн от 280—250 мμ. Эта область выделялась с помощью светофильтра, которым служила кварцевая кювета длиной в 7,5 см, наполненная хлором и бромом. (Применение описанных в литературе

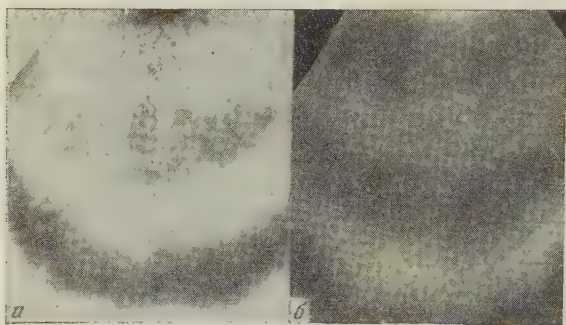


Рис. 3. Позитивное (а) и негативное (б) изображение пятен гуанина и аденина (сверху вниз)

туре кобальтового и хлорного светофильтров не дало хороших результатов с лампой ПРК-4 (7). Бумажная хроматограмма накладывалась на особо контрастную фотобумагу № 7 и облучалась 1,5—2 мин. при 3а на расстоянии 3,84 м от лампы. После облучения фотобумага проявлялась, как обычно. При наложении хроматограммы на особо контрастные диапозитивные фотопластинки можно получить негатив (см. рис. 1 и 2), а с него позитивное изображение мест локализации пуриновых и пиримидиновых оснований в виде темных полос или пятен (см. рис. 3). В дальнейшем такие пятна могут быть использованы для фотометрического определения концентраций пуриновых и пиримидиновых оснований. Для количественного определения оснований хроматограммы просматривались над ультрамикроскопом (2). Пятна, соответствующие основаниям, обводились и вырезались. Одновременно проводились и контрольные определения. Фотографии хроматограмм в этом случае помогают более точно обвести пятна оснований, так как метод фотографирования в ультрафиолетовых лучах более чувствителен, чем визуальное наблюдение при помощи ультрамикроскопа. Из вырезанных пятен пуриновые и пиримидиновые основания элюировались в 5 мл 0,1 N HCl (9) при комнатной температуре в течение 24 час. Концентрация оснований измерялась методом максимальной экстинкции на спектрофотометре СФ-4 в кварцевой кювете толщиной в 1 см. Количество оснований, содержащихся в бактериальной массе, рассчитывалось по следующей формуле (5):

$$\frac{[E_1 - E_0] MA}{eB} \cdot 100 = \text{содержание основания в } \%,$$

где E_0 — показания контроля, E_1 — показания опыта, M — молекулярный вес основания, B — навеска бактериальной массы в пятне, нанесенном на хроматограмму, e — миллимолярная экстинкция, A — разведение.

Для того чтобы установить полноту элюирования, а также учесть возможные погрешности при употреблении бумажных хроматограмм, были полу-

ены соответствующие хроматограммы с растворами чистых оснований известной концентрации. В результате были выяснены поправки на извлекаемость оснований (%):

Гуанин	80,35
Аденин	104,8
Цитозин	87,5
Урацил	90,0
Тимин	92,2

При расчете пуриновых и пиримидиновых оснований в бактериальной массе были приняты эти поправки. Результаты определений содержания пуриновых и пиримидиновых оснований в культуре, выращенной при 58° при 44°, даны в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно видеть, что с повышением температуры от 44 до 58° снижается общее количество пуриновых и пиримидиновых оснований примерно на 38%.

Содержание каждого основания в отдельности меньше в культуре, выращенной при +58°, чем в культуре *Bac. mycoides*, выращенной при 44°. Температура сама по себе есть фактор, ускоряющий химические ферментативные реакции, а следовательно, биологические процессы. Поэтому возможно, что в данном случае уменьшение количества пуриновых и пиримидиновых оснований при повышении температуры выращивания *Bacillus mycoides* объясняется тем, что повышенная температура заменяет частично ферментативную активность и энергию, которые связаны с присутствием этих соединений в микроорганизме.

Авторы благодарят чл.-корр. А. А. Имшенецкого и С. З. Броцкую за предоставление штамма термофильного протеолитического варианта *Bacillus mycoides*.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Броцкая, Термофильные протеолитические бактерии и сохранение их ферментативной активности, Кандидатская диссертация, Инст. биохимии АН СССР, 1946.
² Е. М. Брумберг, Усп. физ. наук, 43, в. 4, 600 (1951). ³ Д. Р. Габее, Микробиология, 26, 109 (1957). ⁴ А. В. Котельникова, Усп. совр. биол., 43, 133 (1957).
⁵ J. Dorough, D. Seaton, J. Am. Chem. Soc., 76, № 11 (1954). ⁶ H. S. Kirby, Biochem. and Biophys. Acta, 18, 575 (1955). ⁷ B. Markham, D. Smith, Biochem. J., 55, 294 (1949). ⁸ M. Ogur, G. Rosen, Arch. Biochem., 25, 262 (1950). ⁹ G. K. Wyatt, The Nucleic Acids. Chemistry and Biology, 1, N.-Y., 1955, p. 243.

З. И. ЗАЙЦЕВА и К. Л. ПОВОЛОЦКАЯ

РИБОФЛАВИН, ОСВОБОЖДАЕМЫЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ ВЫДЕЛЕННЫХ 0,2% NaOH

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 X 1957)

В предыдущих сообщениях ⁽¹⁾ было показано, что в растительных тканях в значительных количествах присутствует прочно связанный с белком рибофлавин, освобождаемый путем протеолиза в щелочных условиях (рН 7,8). Разработанные нами химические и микробиологические методы ⁽²⁾ раздельного определения различных форм рибофлавина дали возможность установить их распространение. В животных тканях на долю прочно связанной формы приходится лишь 10—25%, в дрожжах и низших грибах этой формы совсем не обнаружено, в растительных же объектах она широко распространена.

Оказалось, что при прорастании семян, созревании плодов и овощей происходит увеличение содержания прочно связанной формы рибофлавина в то время как при хранении плодов и овощей наблюдается ее уменьшение.

Таблица 1

Содержание рибофлавина в белковых фракциях пшеницы (в $\mu\text{г}$ на 100 г)

Фракция	Кислотно гидро- лизующий рибо- флавин	Прочно связанный рибофлавин	Общее содержа- ние
Водная	45,5	—	45,5
Солевая	16,25	27,25	43,5
Щелочная	17,25	430,2	447,45
Остаток после извлече- ния белков спиртом	6,87	1,25	8,12
Всего	85,87	458,70	544,57

При выделении препаратов этой формы рибофлавина из растительных объектов рибофлавин отщепляется от белковой молекулы в виде флавинадениндинуклеотида и, по-видимому, является простетической группой тех ферментов, которые прочно связаны с каталитическими структурами. Прямые доказательства этому были получены при изучении простетической группы сукциндегидразы ⁽³⁾. Дальнейшие наши исследования были направлены на выяснение распределения прочно связанной формы рибофлавина в отдельных белковых фракциях.

В качестве объекта была выбрана пшеница (сорт Московская). Извлечение белков из размолотой пшеницы производилось экстракцией на холоду последовательно дистиллированной водой, 5% NaCl, 0,2% NaOH и 70% этиловым спиртом. В полученных экстрактах производилось определение рибофлавина без протеолиза (кислотно гидролизующая форма) и с протеолизом (прочно связанная форма). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что общее содержание рибофлавина во всех белковых фракциях составляет 544,57 $\mu\text{г}$, и при этом наибольшее его количество обнаруживается в щелочно-растворимой фракции. При определении рибофлавина в той же пшенице и теми же методами, но без фракционирования

белков было обнаружено лишь 20 μ г на 100 г, из которых на долю прочно связанной формы приходится 110 μ г. Полученные результаты показывают, что в растительных объектах содержится значительно больше рибофлавина, чем это удается обнаружить ранее применявшимися методами.

Для выяснения оптимальных условий щелочного извлечения рибофлавина из пшеницы она настаивалась с растворами NaOH различной концентрации разное время и при разной температуре. При этом наибольшее содержание рибофлавина удавалось обнаружить в тех случаях, когда материал подвергался настаиванию с 0,2% раствором NaOH при 0° в течение 3 час. в темноте. Для освобождения извлеченного рибофлавина от связи с белком рН вытяжки необходимо довести до 8,0, и вытяжка должна выдерживаться при 37° в темноте в течение 72 час. Каков характер процесса отщепления рибофлавина от белка, еще не ясно, но очень важным условием является поддержание оптимального рН.

Высокое содержание рибофлавина в пшенице, превосходящее во много раз известные ранее величины, побудило нас провести проверочные определения его микробиологическим методом. Для контроля рибофлавин в параллельных вытяжках подвергался разрушению ультрафиолетовым облучением в течение 3 час. при рН 12. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, микробиологические определения полностью подтвердили данные химического анализа. В облученных вытяжках, как и следовало ожидать, рибофлавин не был обнаружен.

Далее мы определили содержание рибофлавина в некоторых других растительных объектах. Определение велось следующим образом. Измельченный материал настаивался с 10—15-кратным количеством 0,2% NaOH при 0° в темноте в течение 3 час. при периодическом помешивании. Остаток отделялся центрифугированием и отбрасывался; рН белковой вытяжки доводился до 8,0, вытяжка выдерживалась 72 часа при 37°, отфильтровывалась, и содержание рибофлавина определялось флуорометрическим методом.

Как видно из табл. 3, применение щелочной обработки для извлечения рибофлавина позволило обнаружить и в других растительных объектах значительно большие количества рибофлавина, чем определялось ранее.

Полученные результаты открывают новые пути исследования рибофлавина и заставляют вновь пересмотреть наши представления о содержании рибофлавина в его естественных источниках.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. Л. Поволоцкая, Биохимия, 18, 638 (1953). ² К. Л. Поволоцкая, З. И. Зайцева, Е. П. Скоробогатова, Витаминные ресурсы и их использование Сборн. 3, 108, 121 (1955). ³ К. Л. Поволоцкая, В. Н. Букин, Укр. биохим. журн., 27, 3, 364 (1955). ⁴ Ging-Lai Wang, Chem-Lu Tson, Ching-Jings Wang, Rapports 3-ème, congr. internat. de Biochimie, 1955. ⁵ T. P. Singer, Rapport 3-ème congr. internat. de Biochimie, 1955.

Таблица 2
Результаты химического и микробиологического определения рибофлавина в щелочной (0,2% NaOH) вытяжке из пшеницы (в μ г на 1 г)

№ опыта	Химический метод	Микробиологический метод	
		не облученная вытяжка	облученная вытяжка
1	11,0	13,0	Следы
2	10,0	12,7	0
3	10,4	12,2	0

Таблица 3
Содержание рибофлавина в растительных объектах, определяемое при различных способах извлечения (в μ г на 1 г)

Объект	Без протеолиза	С протеолизом	Щелочная экстракция
Пшеница	0,9	2,0	11,0
Горох	1,5	3,5	18,8
Кукуруза	0,8	8,3	13,2
Семя подсолнечника	2,1	5,0	15,4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЛКОВ САРКОПЛАЗМЫ СКЕЛЕТНЫХ, СЕРДЕЧНЫХ И ГЛАДКИХ МЫШЦ ЧЕЛОВЕКА И НЕКОТОРЫХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 17 VI 1957)

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования белков саркоплазмы скелетной, сердечной и гладкой мышечной ткани человека и некоторых животных.

Сравнительно хорошо изучены сократительные белки упомянутых выше мышц. Работами ряда авторов (¹⁻⁴), посвященных исследованию преимущественно контрактильных белков, было показано, что наряду со значительным сходством белкового состава перечисленных тканей наблюдаются и существенные различия между отдельными видами мышц. Так, изучение сократительных белков скелетных и сердечных мышц показало (^{1, 5, 6}), что образование основного сократительного белка — актомиозина может наблюдаться при перекрестном соединении его компонентов (миозина и актина), выделенных из скелетных и сердечных мышц как человека, так и различных видов животных (позвоночных и беспозвоночных).

Это позволило нам (⁶) высказать предположение о том, что, по-видимому, акт сокращения осуществляется белковым комплексом, состоящим из протеинов (актина и миозина), соответственно обладающих рядом сходных физико-химических свойств, независимо от того, получены ли они из человеческого организма или животных разных видов. Одновременно было показано, что сердечная мышца отличается тем, что при длительном хранении сократительные белки в ней менее устойчивы. Более устойчивыми, как было показано, в этих условиях являются сократительные белки скелетных мышц. Было также высказано соображение о том, что сердечная мышца по содержанию в ней одного из компонентов актомиозинового комплекса (актина) уступает скелетной и занимает в этом отношении промежуточное положение между скелетными мышцами и гладкой тоновой мускулатурой позвоночных (³). В последней белки актомиозинового комплекса присутствуют лишь в относительно очень незначительном количестве (²). Таким образом, рядом работ показано, что наряду со значительным сходством сократительных белков скелетных, сердечных и гладких мышц существует заметное различие.

Значительно менее изучены растворимые белки саркоплазмы разных мышц человека и животных. Имеющиеся в литературе данные не позволяют получить представление о характере изменения белков и ферментных систем саркоплазмы в зависимости от вида мышечной ткани (скелетная, сердечная и гладкая). Обращает на себя внимание и то, что имеющиеся единичные исследования проведены преимущественно на животных.

В настоящей работе излагаются результаты микроэлектрофоретического изучения растворимых белков — ферментов (альдолазы, глицеральдегиддегидразы, фосфорилазы и миоальбумина) мышечной ткани человека и некоторых млекопитающих и птиц. Исследованию подвергались ске-

скелетные мышцы конечностей (взрослых и эмбрионов), сердечные и гладкие мышцы (мочевой пузырь и желудок взрослых).

Методика работы подробно описана в предыдущем сообщении, посвященном исследованию белкового состава мышечной ткани в онтогенезе (?).

Мы исходили из подтвердившегося результатами данной работы допущения, что колебания в распределении белковых фракций в разных мышцах одного вида животных значительно превышают колебания, обусловленные видовыми различиями.

В соответствии с этим было проведено сравнительное исследование белков саркоплазмы скелетных мышц человека*, млекопитающих животных и птиц (обезьяна, собака, кролик, морская свинка, крыса, курица, голубь); сердечных мышц человека и животных (кролик и собака); гладких мышц человека, млекопитающих животных и птиц (обезьяна, кролик, голубь) и мышц эмбрионов человека.

Таблица 1

Распределение белковых фракций в экстрактах* мышц скелетных (взрослых и эмбрионов) сердечных и гладких (средние данные в процентах)

	Мышцы взрослых						Мышцы эмбрионов**					
	скелетные			сердечные			гладкие			скелетные		
	альдолаза + +глицераль- дегиддегидра- за ($n+m+l$)	фосфорилаза (k)	миоальбумин (h)	альдолаза + +глицераль- дегиддегидра- за ($n+m+l$)	фосфорилаза (k)	миоальбумин (h)	альдолаза + +глицераль- дегиддегидра- за ($n+m+l$)	фосфорилаза (k)	миоальбумин (h)	альдолаза + +глицераль- дегиддегидра- за ($n+m+l$)	фосфорилаза (k)	миоальбумин (h)
Человек	70,9	23,9	5,2	61,0	27,0	12,0	42,5	24,0	33,5	43,2	27,5	29,5
Обезьяна	63,0	31,0	6,0	—	—	—	47,5	34,5	18,0	—	—	—
Собака	77,0	18,0	5,0	67,0	22,0	11,0	54,0	36,0	15,0	—	—	—
Кролик	71,8	23,2	5,0	67,0	24,0	9,0	36,5	45,2	18,3	25,2***	43,7	31,1
Морская свинка	72,7	22,4	4,9	—	—	—	—	—	—	35,3	27,4	37,3
Крыса	71,2	24,8	4,0	—	—	—	—	—	—	28,5	37,9	33,6
Курица	69,6	25,0	5,4	—	—	—	—	—	—	20,6	64,3	15,1
Голубь	59,0	38,0	3,0	—	—	—	44,6	40,4	15,0	—	—	—

* Ионная сила экстракта 0,1.

** Сроки эмбрионального развития человека и животных следующие: человек — 4 мес.; кролик — 24 дня; морская свинка — 53 дня; курица — 15 дней; крыса — 20 дней.

*** Данные из работы (?).

При разделении растворимых белков саркоплазмы методом электрофореза на бумаге (^{8,9}), нами были выделены три основные фракции: I — альдолаза + +глицеральдегиддегидраза ($n+m+l$), II — фосфорилаза (k) и III — миоальбумин (h).

Полученные нами данные о содержании белковых фракций, экстрагируемых буфером низкой ионной силы (0,1) из мышц человека и животных (скелетных, сердечных, гладких и эмбриональных), представлены в табл. 1. (приведены средние данные из 5—6 опытов, в каждом из которых произведено 3—4 определения; отклонения в отдельных определениях не превышали 5%).

Как следует из табл. 1, наблюдаются видовые различия, отражающиеся в заметных колебаниях соотношения белков и ферментов даже в пределах одного вида мышечной ткани человека и животных. Это находится в соответствии с данными, полученными в нашей предыдущей работе (?). Так, в скелетных мышцах фракция альдолаза + глицеральдегиддегидраза ($n +$

* Трупный материал — скелетные и сердечные мышцы людей, погибших от несчастных случаев — доставлялся из Морга № 1 Первого Московского медицинского института. Время, прошедшее после смерти, не превышало 24 час. Такой срок, как установлено нами, не оказывает влияния на результаты.

+m + l) от вида к виду колеблется в пределах 59—77%, фосфорилаза (l) в пределах 18—38%, миоальбумин (h), соответственно, 3,0—6,0%. Обращае

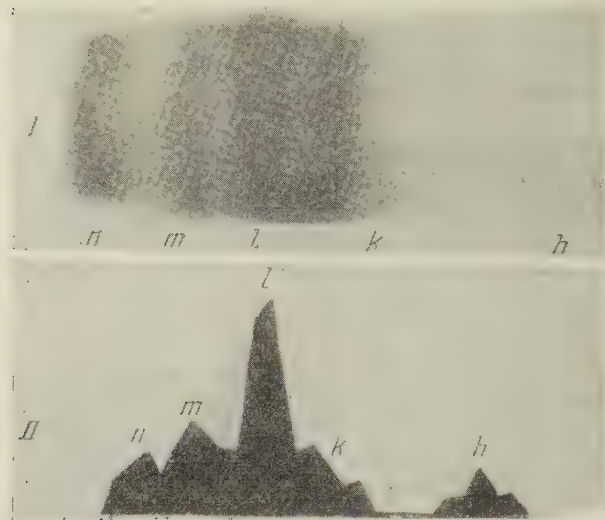


Рис. 1. Характерная электрофореграмма (I) и распределение на ней белковых фракций (II) скелетных мышц человека (обозначения в тексте)

личных животных характеризуются более высоким содержанием миоальбумина по сравнению со скелетными, что находится в согласии с литературными данными (9).

На рис. 2 в качестве примера приведена характерная электрофореграмма белковых фракций сердечной мышцы человека.

Определенный интерес представляют данные, полученные при исследовании гладкой мышечной ткани (табл. 1 и рис. 3). Так, соотношение отдельных фракций гладких мышц составляет: альдолаза + глицеральдегиддегидраза 36,0—54,0%, фосфорилаза 32,0—45,3%, миоальбумин 12—18%.

Оказалось, что растворимые белки саркоплазмы гладких мышц по характеру распределения фракций заметно отличаются от белков скелетных — и в несколько меньшей мере от сердечных мышц. На электрофореграмме белков гладких мышц животных больше миоальбумина (12—18%) по сравнению со скелетными (3,0—6,0%) и уменьшено содержание альдолазы + глицеральдегиддегидразы соответственно, 36—54% вместо 53—77%. Меняется и содержание фосфорилазы. Особенно увеличено содержание миоальбумина (в среднем 33,5%) в гладких мышцах человека. В то же время обращает на себя внимание большое сходство в распределении белковоферментных фракций саркоплазмы в гладкой эмбриональной скелетной мышечной ткани. На рис. 4 приведена электрофореграмма белков скелетной мышцы эмбриона человека (4 мес.) (см. также табл. 1).

на себя внимание относительно постоянное соотношение фракции миоальбумина. На рис. 1 приведена характерная электрофореграмма белков скелетных мышц человека.

При рассмотрении данных, полученных для сердечной мышцы человека и животных, выявляется большее постоянство отдельных фракций и несколько иное их распределение по сравнению со скелетными мышцами. Это особенно относится к миоальбумину. Так альдолаза + глицеральдегиддегидраза составляет 61—67%, фосфорилаза 22,0—27,0%, миоальбумин 9—12%. Сердечные мышцы человека и ра

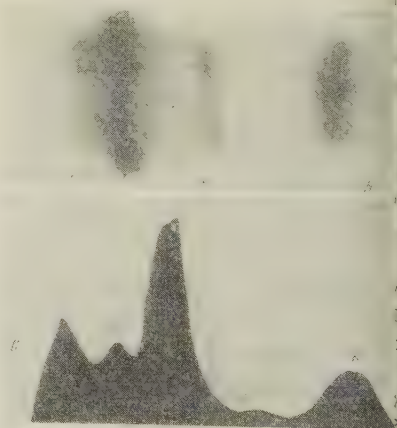


Рис. 2. Характерная электрофореграмма (I) и распределение на ней белковых фракций (II) сердечных мышц человека

У эмбрионов в зависимости от вида животных и сроков эмбрионального развития фракция альдолаза + глицеральдегиддегидраза составляет 20,6—43,2%; фосфоорилаза 27,4—64,3%, миоальбумин 15,1—37,4%. Столь

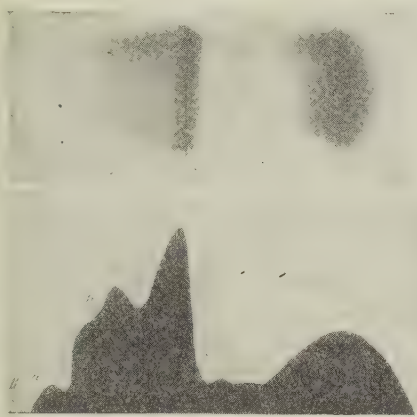


Рис. 3. Характерная электрофореграмма (I) и распределение на ней белковых фракций (II) гладких мышц человека

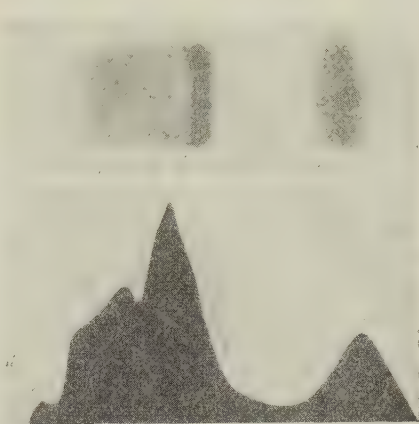


Рис. 4. Характерная электрофореграмма (I) и распределение на ней белковых фракций (II) скелетных мышц эмбриона человека (4-месячный плод)

большие колебания в соотношении фракций у разных эмбрионов связаны, как было ранее показано (3,7), с функциональным состоянием мышечной ткани, которое к моменту рождения различно у разных видов (зрело- и незрелорожденные).

Таким образом, из полученных в работе данных следует, что по содержанию белков саркоплазмы мышечного волокна гладкие тонические мышцы взрослых позвоночных весьма сходны с эмбриональными скелетными, что находится в соответствии с физиологическим типом их сократительной реакции.

По повышенному содержанию миоальбумина сердечная мышца близка к гладким взрослых и к скелетным эмбриональным и отличается от скелетных мышц взрослых. Следовательно, и по составу белков саркоплазмы сердечная мышца занимает промежуточное положение между скелетными, гладкими и эмбриональными мышцами.

В работе установлено сходство белковых фракций мышечных тканей (скелетные—взрослые и эмбриональные, сердечные и гладкие) человека и некоторых животных, наряду со значительным различием в количественном соотношении отдельных фракций.

Показано также, что колебания в распределении растворимых белков в разных мышцах одного вида животных значительно превышают колебания, обусловленные видовыми различиями.

Изучение белкового состава саркоплазмы мышц является важным и для понимания процессов регенерации мышечной ткани после травмы, и для выявления путей эффективного воздействия на процессы регенерации.

Центральный институт травматологии и ортопедии
Министерства здравоохранения СССР

Поступило
13 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Иванов, Химическая динамика мышц и подвижных клеток, М., 1950.
- ² И. И. Иванов, В. Д. Блохина, Биохимия, 20, 292 (1955). ³ Б. С. Касавина, Диссертация, М., 1951. ⁴ А. Д. Браун, Н. И. Мирович, Вopr. мед. химии, 2, 188 (1956). ⁵ Б. С. Касавина, А. И. Балянская, Бюлл. эксп. биол. мед., 24, 146 (1947). ⁶ Б. С. Касавина, З. И. Кунеева, ДАН, 71, 713 (1950). ⁷ Б. С. Касавина, Ю. М. Торчинский, Биохимия, 21, 510 (1956). ⁸ G. Toschi, A. Magriani, Rend. Acc. Naz. Lincei, 14, 285 (1953); 16, 365 (1954). ⁹ G. Toschi, A. Magriani, Rend. dell'Inst. Super. di Sanita, 17, 780 (1954).

И. Ф. СЕЙЦ

АЭРОБНЫЙ ГЛИКОЛИЗ И ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫЙ РОСТ

(Представлено академиком К. М. Быковым 3 VIII 1957)

В последнее время Варбург развивает концепцию, согласно которой возникновение неоплазм связано с необратимым повреждением дыхания и усилением гликолитической активности клеток. Неполноценность дыхания рассматривается как наиболее существенный фактор в этиологии рака (1). Согласно исследованиям В. А. Энгельгардта и Н. В. Ельциной, неполноценным в злокачественных опухолях является не только дыхание, но и анаэробный гликолиз. Ни дыхание само по себе, ни анаэробный гликолиз по мнению авторов, не могут служить источником энергии и строительного

материала для синтеза белка и нуклеиновых кислот в раковых клетках. Этой способностью обладает лишь аэробный гликолиз, качественно отличающийся от обычного гликолиза как по механизму, так и по способности обеспечивать использование глюкозы для построения белковой молекулы (2,3).

Эти результаты нуждались в согласовании с данными об энергетической полноценности дыхания и анаэробного гликолиза асцитических раковых клеток (4). В связи с этим мы изучили энергетические и пластические превращения радиоактивных глюкозы и лактата в раковых клетках в различных условиях аэрации.

Асцитические раковые клетки мышинной карциномы Эрлиха (10—30 мг белка) инкубировались с равномерно мечеными C^{14} глюкозой или лактатом при 37° в рингер-бикарбонате в аэробных или анаэробных условиях, и затем из-

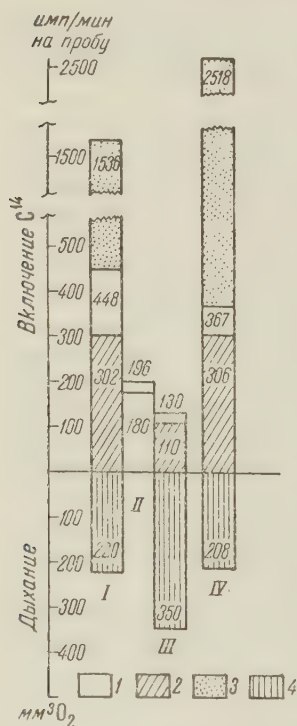


Рис. 1. Включение C^{14} в белки и нуклеиновые кислоты в асцитических раковых клетках за счет фрагментов метаболизируемых C^{14} -глюкозы и C^{14} -лактата. I — белок; 2 — нуклеиновые кислоты; 3 — CO_2 . I — C^{14} -глюкоза, 3 мг, 128 тыс. имп/мин, аэробно; II — как I, но анаэробно; III — как I, но с ДНФ $5 \cdot 10^{-4}$ мол.; IV — C^{14} -лактат, 3 мг, 128 тыс. имп/мин, аэробно. В пробах по 0,2 мл клеток (17 мг белка). Время инкубации 60 мин. 4 — дыхание

них изолировались белки и нуклеиновые кислоты (5). Исследовалось включение C^{14} -метки в эти соединения, а также в CO_2 , выделяемую в результате дыхания. Измерялись поглощение O_2 и образование молочной кислоты.

Результаты типичного опыта с C^{14} -глюкозой представлены на рис. 1, I и II. Инкубация раковых клеток с C^{14} -глюкозой приводила к появлению значительной радиоактивности в белках и нуклеиновых кислотах. Включе-

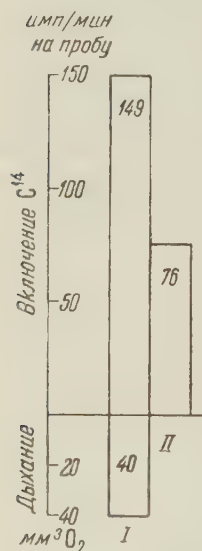
ние C^{14} имело место как в аэробных, так и в анаэробных условиях. В последнем случае оно было примерно в два раза меньше. Тем не менее очевидно, что анаэробный гликолиз эффективен в отношении пластического обмена. Он обеспечивает достаточно высокую интенсивность обновления белка и нуклеиновых кислот за счет C^{14} -фрагментов метаболизируемой глюкозы. С этой точки зрения нет качественной разницы между аэробным и анаэробным гликолизом в отношении их роли в пластическом обмене злокачественных опухолей. Однако количественная разница во включении C^{14} из глюкозы в аэробных и анаэробных условиях, как видно из рис. 1, существует. Возможны две причины этого: 1) дыхание раковых клеток неэффективно в пластическом обмене; более высокое включение C^{14} в аэробных условиях определяется специфической ролью аэробного гликолиза в процессе пластического использования метаболизируемых субстратов; 2) дыхание ациклических раковых клеток полноценно в отношении пластического обмена; увеличенное включение C^{14} в белки и нуклеиновые кислоты в аэробных условиях объясняется совокупной активностью гликолиза и дыхания раковых клеток.

Опыты с C^{14} -лактатом показали, что справедливо второе предположение. Обычно эти опыты проводились в тот же день и на том же клеточном материале, что и опыт с C^{14} -глюкозой. Однако вместо меченого сахара к клеткам добавлялся C^{14} -лактат, молярная концентрация и общая и удельная радиоактивность которого соответствовали таковым C^{14} -глюкозы в первом опыте. Клетки инкубировались с C^{14} -лактатом такое количество времени, какое было необходимо для поглощения ими количества O_2 , равного поглощению O_2 в первом опыте с глюкозой. Из рис. 1, IV видно, что в этих условиях имело место значительное включение C^{14} -метки в белки и нуклеиновые кислоты. Этот факт указывает на то, что дыхательный процесс в раковых клетках эффективен в отношении пластического обмена, а образующийся в результате гликолиза лактат может служить хорошим субстратом окисления, давая пластический материал для новосинтеза живой клеточной массы. Включение C^{14} за счет окисления лактата было высоким — оно составляло около 80% всего включения, обнаруженного в пробе с C^{14} -глюкозой. Однако в опыте с C^{14} -глюкозой доля включения, обусловленного окислением новообразующегося лактата, должна была быть не столь высока, так как в этом случае лактат не присутствовал в пробе изначально в такой высокой концентрации, как в опыте с лактатом, а достигал ее лишь постепенно, по мере расщепления сахара. Расчет, сделанный с учетом факта линейного нарастания концентрации молочной кислоты в пробе с C^{14} -глюкозой (от 0 до концентрации, взятой в опыте с C^{14} -лактатом) и с учетом количества выделившейся в результате дыхания $C^{14}O_2$, показал, что доля включения C^{14} в белки и нуклеиновые кислоты, обусловленная окислением образуемого клетками лактата, составляет около 40% всего включения, наблюдавшегося в пробе, утилизирующей C^{14} -глюкозу. Эта цифра дает хорошее приближение к данным опыта. Выше отмечалось, что гликолитический механизм расщепления сахара обеспечивает около половины общего включения C^{14} в аэробной среде. Приведенный расчет показывает, что другая половина включения связана с окислением лактата в процессе дыхания.

Таким образом, более интенсивное обновление белка и нуклеиновых кислот раковых клеток за счет глюкозы в аэробных условиях является результатом совокупной активности гликолитического механизма расщепления сахара и окислительного механизма утилизации лактата. Кажущаяся специфичность эффекта аэробного гликолиза в пластическом обмене представляет собою в действительности результирующую двух процессов, каждый из которых полноценен как в энергетическом, так и в пластическом отношении.

Особого внимания заслуживает вопрос об эффективности и экономичности пластической утилизации глюкозы и лактата раковыми клетками. Если рассчитать, какая доля общей радиоактивности использованного клетками

субстрата попадает в белок и нуклеиновые кислоты, то оказывается, что эффективность утилизации лактата в десятки раз превосходит эффективность расщепления глюкозы. Например, в том же опыте (рис. 1) включение C^{14} в белок в аэробных условиях составляло 0,35% (448 имп.), в нуклеиновые кислоты 0,24% (302 имп.) от всей активности расщепившейся глюкозы (128 000 имп.); в анаэробных условиях соответственно 0,15% (196 имп.) и 0,14% (180 имп.). В случае лактата эти цифры были 14% (367 имп.) для белка и 12% (306 имп.) для нуклеиновых кислот, при общей активности утилизированного лактата 2518 имп. Следовательно, из каждой тысячи молекул глюкозы, сброженных до молочной кислоты, в белок попадает количество углеродных атомов, соответствующее 3,5 молекулам исходной глюкозы, в то же время при окислении 1000 молекул молочной кислоты в белке оказывается количество углерода, соответствующее 140 молекулам лактата. Если к последней цифре присоединить еще 120 молекул, попадающих в нуклеиновые кислоты, то получается исключительно высокий показатель пластической эффективности процесса окисления лактата: 260 молекул синтезированных на 1000 окисленных. И это при учете только двух внутриклеточных соединений. Таким образом, дыхательный процесс в раковых клетках



не только эффективен в пластическом отношении, но и намного экономичнее гликолитического расщепления сахара. Именно в этом, по-видимому, следует усматривать преимущества аэробного обмена перед анаэробным в раковых клетках.

Дело не в специфике аэробного гликолиза, а в вовлечении дополнительного, весьма экономичного механизма окислительного превращения продукта гликолиза — лактата в пластический обмен. Этот вывод находится в соответствии с нашими данными о энергетической полноценности дыхания и анаэробного гликолиза в опухолях, но противоречит концепции Варбурга о «неполноценности», «повреждении» дыхания неопластических тканей.

Рис. 2. Включение C^{14} в белок в лейкоцитах здорового человека за счет утилизации C^{14} -глюкозы. I — C^{14} -глюкоза, 1,5 мг, 64 тыс. имп./мин, аэробно; II — как I, но анаэробно. 0,35 мл клеток (33 млн. белка). Инкубация в сыворотке крови 30 мин.

Против какой-то особой роли аэробного гликолиза в пластическом обмене злокачественных опухолей говорят также опыты с лейкоцитами, для которых, как и для раковых клеток, характерно наличие аэробного гликолиза, обратной пастеровской реакции и полноценного ресинтеза АТФ в анаэробных условиях (6). Лейкоциты нормальной крови, а также крови больных хроническим и острым миелоидным лейкозами обнаружили, подобно асцитическим раковым клеткам, способность обновлять белок и нуклеиновые кислоты за счет C^{14} -фрагментов метаболизируемой глюкозы, причем не только в аэробных, но и в анаэробных условиях (рис. 2).

Своеобразным оказалось действие «разобщающих» ядов на пластический обмен раковых клеток. Опыты с динитрофенолом (ДНФ) и метиленовой синью (МС) показали, что включение C^{14} в белок и нуклеиновые кислоты асцитических раковых клеток под влиянием этих соединений резко затормаживается (рис. 1, III). Поскольку ДНФ и МС не нарушают ресинтеза АТФ в раковых клетках (7), торможение этими ядами ассимиляции C^{14} -части представляет собою результат прямого воздействия их на синтетические процессы. Таким образом, действие ДНФ и других «разобщающих» агентов на ассимиляторные процессы может быть двояким: а) опосредованным, чере

нарушение дыхательного фосфорилирования; б) непосредственным — на синтетические процессы. Новый термин «разобщающие» яды не покрывает старый — «ассимиляторные», он лишь дополняет и расширяет характеристику этой группы веществ.

Опыты с C^{14} -глюкозой позволяют также решить вопрос об идентичности или различии путей аэробного и анаэробного гликолиза. Если аэробный гликолиз протекает, как предполагает В. А. Энгельгардт (²), апотомическим путем, то следует ожидать, что при утилизации одной молекулы равномерно меченой C^{14} -глюкозы, половина радиоактивности окажется в выдыхаемой CO_2 , половина — в составе образующейся молочной кислоты. Анализ углекислоты, выделяемой в результате дыхания асцитических раковых клеток, показал, что в ней оказывается очень небольшая часть общей активности глюкозы, подвергшейся расщеплению. Практически весь сахар быстро превращается в молочную кислоту. Доля же глюкозы, претерпевающей окислительный распад с выходом в CO_2 , составляет единицы процентов (2—5%). Следовательно, апотомический путь аэробного гликолиза для опухолей может считаться исключенным. Аэробный гликолиз протекает обычным путем расщепления молекулы сахара с последующим образованием двух молекул молочной кислоты.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что дыхание и анаэробный гликолиз, каждый в отдельности, обеспечивают раковые клетки необходимой энергией и строительным материалом для внутриклеточных синтезов. Однако наиболее выгодным является сочетание дыхания и гликолиза, их сосуществование, в результате чего белки, нуклеиновые кислоты и другие соединения клетки строятся не только за счет расщепляемого в процессе гликолиза сахара, но и благодаря окислительному использованию образующегося лактата. Поскольку последний процесс особенно эффективен, биологический смысл существования аэробного гликолиза в опухолях можно видеть именно в создании условий для реализации этого экономичного процесса: молочная кислота поставляется клеткой вопреки дыханию и в то же время для него. Дальнейшее использование молочной кислоты возможно лишь благодаря дыханию. Дыхание и гликолиз в равной мере необходимы раковой клетке, хотя некоторое время она может существовать за счет лишь одного из них.

Ленинградский институт
переливания крови

Поступило
30 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Warburg, Science, 123, № 3191, 309 (1956). ² В. А. Энгельгардт, Доклад на сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 VII 1955, Изд. АН СССР, 1955, стр. 80. ³ Н. В. Ельцина, ДАН, 104, 436 (1955). ⁴ Н. В. Ельцина, И. Ф. Сейц, ДАН, 77, 653 (1951). ⁵ M. Rabinowitz, M. E. Olson, D. M. Greenberg, J. Biol. Chem., 210, 837 (1954). ⁶ И. С. Луганова, И. Ф. Сейц, В. И. Теодорович, ДАН, 112, № 6, 1082 (1957). ⁷ И. Ф. Сейц, Координация аэробного и анаэробного обменов и дыхательное фосфорилирование в клетке, Диссертация, ИЭМ, Л., 1955.

К. П. АЗАРОВ и С. Б. ГРЕЧАНОВА

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ БОРНЫХ И БЕЗБОРНЫХ ЭМАЛЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 VI 1957)

В течение многих лет предпринимаются попытки получить безборные грунтовые эмали, равноценные борным, и преодолеть основные недостатки безборных покрытий — вскипания и прогары. До настоящего времени не решен вопрос о роли вязкости в процессе формирования этих пороков.

Установлено*, что начало образования вскипаний реальных грунтовых покрытий соответствует температур около 750° . Между тем, имеющиеся данные о вязкости эмалевых расплавов (1-6) относятся к более высоким температурам и потому не могут служить основанием для выводов о причинах вскипаний. В связи с этим известным методом растяжения нити нами была определена вязкость в области размягчения промышленных борных №№ 18, 124, 210, безборных №№ 35**, 27** и титановых №№ 121, 174 грунтовых эмалей для стали. Принимая во внимание, что в зоне контакта грунтового покрытия с окисленной поверхностью стали грунтовый расплав растворяет окалину, определена также вязкость эмалей, сплавленных с 5, 10, 15 и 20%, а для некоторых — с 25% окиси железа.

Как видно из рис. 1, вязкость исследованных борных эмалей выше, чем у безборных и титановых. Отсюда вытекает, что высокая вязкость не является типичной для безборных грунтовых эмалей.

Резкая разница между борными и безборными эмалями выявляется в случае добавки к ним окиси железа. Вязкость безборной эмали № 35 б/б значительно возрастает с увеличением содержания окиси железа (см. рис. 2 а). Понижение вязкости наблюдается только при весьма небольшой добавке окиси железа (2%). В отличие от безборной эмали, вязкость борной эмали № 18 б (рис. 2 б) с увеличением содержания окиси железа значительно по-

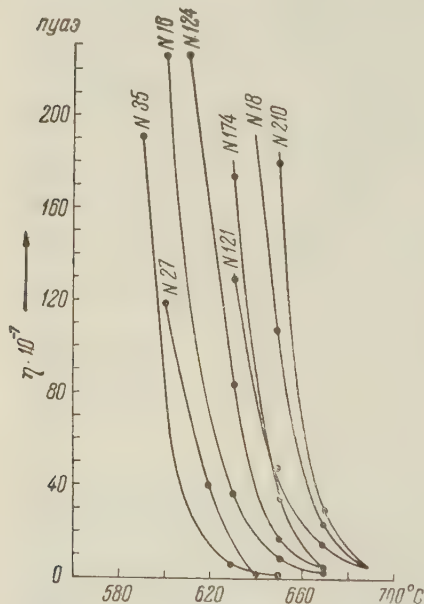


Рис. 1. Вязкость промышленных грунтовых эмалей в области размягчения. Безборные: №№ 35, 27, 16; борные: №№ 124, 18, 210; титановые: №№ 174, 121

* При участии В. Г. Зерина.

** Составы по В. П. Ваулину.

ижаются. Изотермы вязкости в области размягчения (рис. 3) показывают, что для других безборных эмалей также характерно резкое увеличение вязкости с добавлением окиси железа. Исследование тех же эмалей при высоких температурах* показало, что окись железа понижает вязкость как борных, так и безборных эмалей (рис. 4).

Различное влияние окиси железа на вязкость борных и безборных эмалей в области размягчения может быть приписано образованию разных форм железа. Как известно⁽⁷⁻¹²⁾ в стеклах находится железо: двухвалентное — в виде групп FeO_4^{5-} и FeO_3^{3-} (образователь сетки), двухвалентное в виде ионов (модификатор сетки) и коллоидно-дисперсные окислы Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . В борных эмалях, менее основных, чем безборные^(13, 14), вероятнее

обладание железа с высоким координационным числом в положении модификатора сетки, ослабляющего систему и понижающего вязкость. В более основных безборных эмалях вероятнее малое координационное число железа, отвечающее присутствию групп FeO_4^{5-} . Эти группы, связывающие в сетке часть тетра-

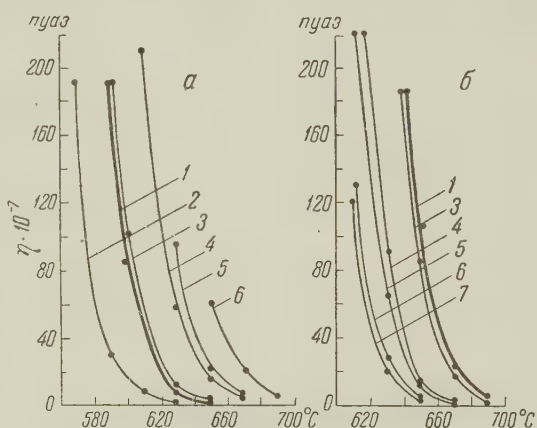


Рис. 2. Влияние окиси железа на вязкость в области размягчения безборной № 35 (а) и борной № 18 (б) грунтовых эмалей. 1 — без добавки, 2 — 7 с добавками Fe_2O_3 : 2—2%, 3—5%, 4—10%, 5—15%, 6—20%, 7—25%

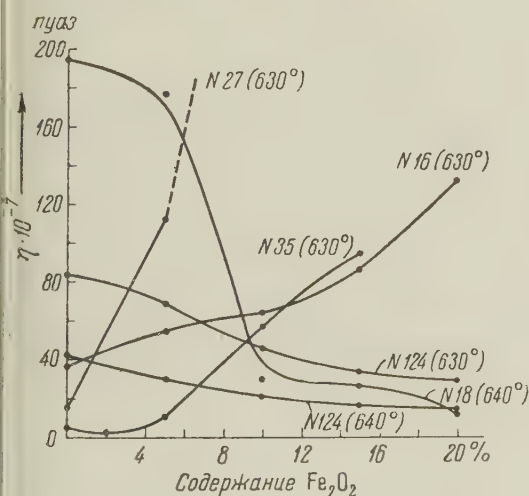


Рис. 3. Изотермы вязкости (630, 640°) борных и безборных грунтовых эмалей с окисью железа. Безборные: №№ 35, 27, 16; борные: №№ 124, 18

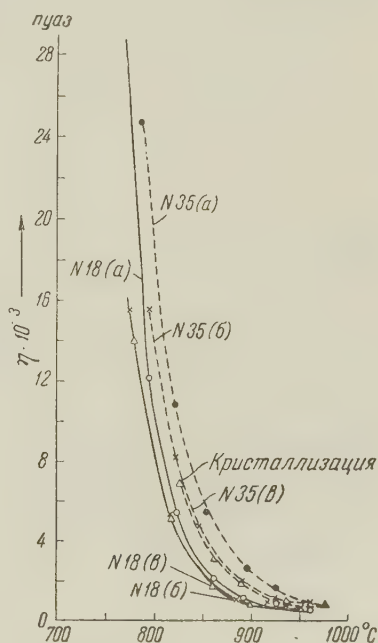


Рис. 4. Влияние окиси железа на вязкость расплавов борной № 18 и безборной № 35 грунтовых эмалей, а — без добавки, б, в — с добавкой Fe_2O_3 : б—6%. в — 15%

* Определения выполнены по нашему поручению С. С. Каяловой на приборе Института силикатов АН СССР.

эдров SiO_4^{4-} , сильно повышают прочность системы и вязкость эмали.

При определении вязкости замечено, что с добавлением окиси железа к безборным эмалям сокращается продолжительность установления постоянной скорости удлинения. Это, в согласии с выводами Тейлора и Дира (1), сделанными по другому поводу, свидетельствует об упрочнении сетки.

Поскольку при высоких температурах окись железа понижает вязкость как борных, так и безборных эмалей, по-видимому, при этом железо играет роль скорее модификатора, чем стеклообразователя.

Другими опытами* установлено, что растворимость окиси железа в безборных эмалях значительно ниже, чем в борных, что способствует кристаллизации эмалей и выделению коллоидно-дисперсных окислов железа, сообщающих расплаву упруго-вязкие свойства в результате развития вторичной пространственной сетки.

В свете полученных данных о вязкости может быть описан и механизм образования вскипаний и прогаров безборных грунтовых покрытий. В начальных стадиях обжига под грунтовым покрытием интенсивно окисляется сталь. Нижний, весьма тонкий, слой грунтового покрытия, соприкасающийся с окисленным металлом, быстро насыщается окислами железа, что приводит к резкому повышению вязкости в случае безборного покрытия и к понижению вязкости борного покрытия. Газы, выделяющиеся в зоне контакта вследствие наличия промежуточного вязкого слоя образуют в безборном покрытии крупные пузыри, которые при дальнейшем нагреве разрываются и трудно заплываются. В местах прорыва пузырей кислород атмосферы окисляет сталь, вызывая локальные скопления окислов железа, сплавляющихся с эмалью и образующих прогары. Несмотря на то, что при высоких температурах окись железа понижает вязкость грунтового расплава, из-за яны безборного покрытия, образовавшиеся в стадии размягчения, устраняются не полностью. Следовательно, задача предупреждения вскипания и прогаров связана с поисками средств, понижающих вязкость грунтового покрытия в зоне контакта с металлом.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило 21
21 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. N. Harrison, R. E. Stephens, S. M. Shelton, J. Res. Nat. Bur. Stand. 20, № 1, 39 (1938). ² P. Brémond, Bull. Soc. Franc. Céram., № 11, 14 (1950). ³ B. D. Bruce, A. V. Sharon, J. Am. Ceram. Soc., 32, № 2, 41 (1949). ⁴ T. B. Ye J. S. Machin, A. J. Andrews, J. Am. Ceram. Soc., 38, № 10, 378 (1955). ⁵ R. P. zoid, Silikattechnik, 4, № 9, 391 (1953); 4, № 10, 485 (1953). ⁶ M. Tashiro, J. Ceram. Ass. Japan, 58, 133 (1950); Ceram. Abstr., 23 (1951). ⁷ H. Cole, Soc. Glass Technol., 35, 6 (1951). ⁸ W. Weyl, J. Soc. Glass Technol., 34, 448 (1951). ⁹ J. Stevels, Verres et refractaires, 4, 293 (1950). ¹⁰ H. Moore, S. Prasad, J. Soc. Glass Technol., 33, 336 (1949); 34, 173, 193 (1951). ¹¹ A. G. Dingwall, H. Moore, J. Soc. Glass Technol., 37, № 179, 316 (1953). ¹² A. El-Moneim Abou-El-Azm, J. Soc. Glass Technol., 38, № 181, 101, 146 (1953); 38, № 182, 197, 244, 271 (1954). ¹³ К. П. Азаров, ЖПХ, 28, № 1, 33 (1954). ¹⁴ К. Азаров, Сборн. Строение эмалей и их свойства, Тр. совещ. по строению стекла, ИАХ СССР, 1955, стр. 276. ¹⁵ N. N. Taylor, P. S. Dear, J. Am. Ceram. Soc., 4, № 9, 296 (1937).

* При участии В. В. Баландиной.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и В. А. БЛИНОВ

ТЕРМОСТОЙКИЕ СТЕКЛА «ПИРЕКСИЛ»

(Представлено академиком И. П. Бардиным 14 VI 1957)

За последнее время получили развитие исследования по синтезу стекол, приближающихся по свойствам к кварцевому стеклу. Работы Нордберга и Гууда (^{1,2}) по использованию склонности некоторых стекол к ликвации с целью получения стекла с высоким содержанием кремнезема увенчались успехом. Ими получено стекло «Викор», содержащее 96% SiO_2 . Кварцевое стекло как материал для различных стойких изделий представляет большой интерес, так как обладает замечательными свойствами (термостойкость, химическая стойкость, диэлектрические свойства, прозрачность для ультрафиолетовых лучей и пр.). Широкому внедрению кварцевого стекла препятствует дороговизна, связанная с высокой температурой его получения. Изготовление стекла, близкого по своим физико-химическим свойствам к кварцевому стеклу, но проваривающегося при менее жестких условиях, представляет исключительно важную задачу.

Способ получения стекла «Викор» сводится к тому, что в тройной системе SiO_2 — B_2O_3 — R_2O в определенной области при тепловой обработке происходит разделение на две фазы. Доказательством расслоения стекла служит появление слабо-голубой опалесценции в стекле. Одна фаза богата SiO_2 , другая — щелочами и окисью бора, которая легко растворяется в кислотах и может быть удалена. После выщелачивания растворимой фазы, остается основной кремнеземистый каркас из SiO_2 , который при повторной термической обработке переходит в прозрачное стекло состава: 5% B_2O_3 , 0,5% R_2O и остальная часть — кремнезем.

Стекло аналогичного состава по новому методу удалось получить также в Московском химико-технологическом институте, минуя стадию выщелачивания стекла и повторную термическую обработку. При этом был применен высокодисперсный кварцевый песок с тониной помола от 20 до 1 μ . Влияние гранулометрического состава компонентов шихты на варку стекла имеет большое значение. Однако до настоящего времени нет единого мнения относительно влияния сверхтонкого измельчения материалов на процесс варки и осветления стекла. В большинстве работ авторы приходят к выводу, что измельчение песка до 100 μ ускоряет процессы стеклообразования, повышает однородность шихты и уменьшает ее склонность к расслоению. Более тонкое измельчение песка до размеров зерен менее 100 μ , по мнению одних исследователей (³), приводит к комкованию песка, к увеличению содержания воздуха в шихте и, следовательно, к образованию мошки и замедлению процесса осветления и стеклообразования. Другие исследователи ((^{4,5}) и др.) считают, что такое измельчение материалов приводит к ускорению всего процесса варки стекла.

При варке термостойкого стекла нами применялся высокодисперсный кварцевый песок и химически чистые материалы. Варка опытных стекол проводилась в шамотно-каолиновых тиглях (из расчета на 300 г стекло-

массы) в лабораторной керосиновой печи капельного типа с размером пода 50×60 см, в окислительной среде при температуре 1600—1650°. Для создания окислительных условий при варке в шихту вводился азотнокислый натрий. Стекла одной и той же серии варились одновременно.

За исходное стекло мы приняли боросиликатное стекло типа «пирекс». При синтезе новых стекол, названными нами «пирексил», в исходном составе была проведена последовательная замена B_2O_3 на SiO_2 . Содержание кремнезема изменялось от 80 до 94% при постоянном содержании щелочей в каждой серии стекол.

Составы стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

I серия стекол															
№ состава	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	181	182	183	184	185
SiO_2	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
Al_2O_3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
B_2O_3	14,7	13,7	12,7	11,7	10,7	9,7	8,7	7,7	6,7	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,7
K_2O	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Na_2O	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
II серия стекол															
№ состава	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	186	187	188	189	190
SiO_2	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
Al_2O_3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
B_2O_3	15,7	14,7	13,7	12,7	11,7	10,7	9,7	8,7	7,7	6,7	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7
Na_2O	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
III серия стекол															
№ состава	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	191	192	193	194	195
SiO_2	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
Al_2O_3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
B_2O_3	16,7	15,7	14,7	13,7	12,7	11,7	10,7	9,7	8,7	7,7	6,7	5,7	4,7	3,7	2,7
Na_2O	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
IV серия стекол															
№ состава	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215
SiO_2	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94
Al_2O_3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
B_2O_3	17,7	16,7	15,7	14,7	13,7	12,7	11,7	10,7	9,7	8,7	7,7	6,7	5,7	4,7	3,7
Li_2O	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Приводимые в табл. 1 составы были приготовлены на тонкомолотой фракции песка от 20 до 1 μ и от 20 до 60 μ . Варка осуществлялась при температуре 1620, 1640 и 1650° с выдержкой 6—8 час. Качественная характеристика варочной способности стекол в зависимости от дисперсности вводимого в состав шихты песка показала, что наилучшие результаты получились при использовании фракции песка от 20 до 1 μ .

Осветление значительно хуже на тонкомолотом песке с фракцией от 20 до 60 μ . В случае варки стекла на немолотом песке при тех же условиях получается плохое осветление и частичный непровар.

Для варки стекла в производственных условиях мы рекомендовали составы №№ 186, 192, 212, отличающиеся малым коэффициентом расширения: соответственно $25 \cdot 10^{-7}$; $21,8 \cdot 10^{-7}$ и $16,9 \cdot 10^{-7}$.

В Государственном оптическом институте им. С. И. Вавилова была проведена полупроизводственная варка стекла КС-192 в высокочастотной печи кварцевом горшке емкостью 80 л при температуре 1650°. Экспериментальная варка дала хорошо проваренное, достаточно осветленное стекло.

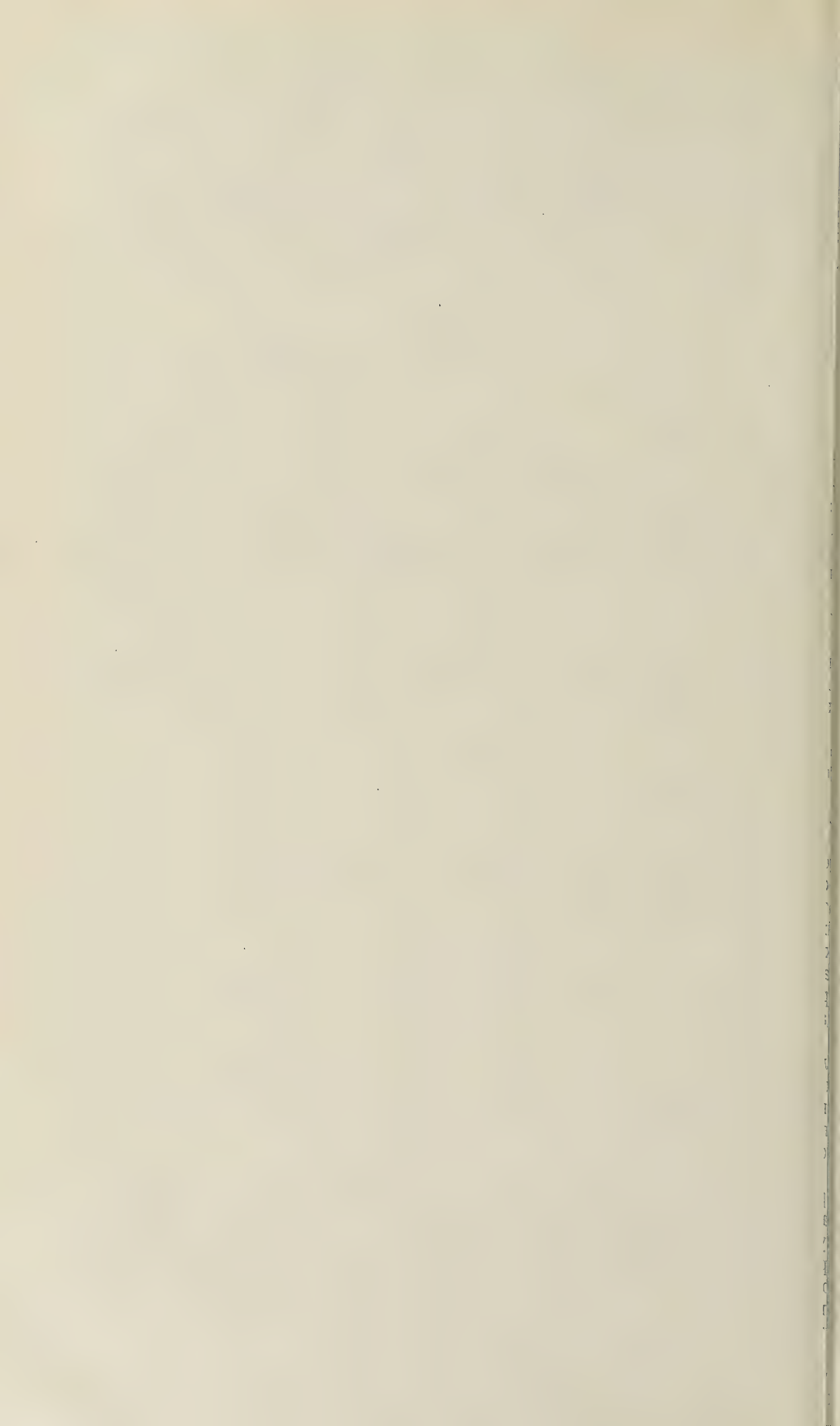
Коэффициент расширения исследованных нами стекол изменялся следующим образом:

для I серии стекол от	$35 \cdot 10^{-7}$	до	$26,3 \cdot 10^{-7}$
» II » » »	$31 \cdot 10^{-7}$	»	$22,8 \cdot 10^{-7}$
» III » » »	$26,1 \cdot 10^{-7}$	»	$19,7 \cdot 10^{-7}$
» IV » » »	$22,1 \cdot 10^{-7}$	»	$15,8 \cdot 10^{-7}$

Поступило
11 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Р. Hood, M. E. Nordberg, Glass Ind., № 11, 482 (1940). ² M. E. Nordberg, H. E. Rumenapp, J. Am. Ceram. Soc., № 10 (1944). ³ С. Я. Раф, Керамика и стекло, № 12, 13 (1937). ⁴ И. И. Китайгородский, Химическая наука и промышленность, 1, 1956. ⁵ А. Н. Даувальтер, Керамика и стекло, № 11, 15 (1935).



Д. Е. ГЕРШАНОВИЧ

**ФАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ
СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ОХОТСКОГО МОРЯ**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 29 III 1957)

Окраинные моря Дальнего Востока часто рассматриваются в качестве примеров современных морских геосинклинальных бассейнов, расположенных в пределах геосинклинального пояса на западной периферии Тихого океана. Изучение современного осадочного покрова некоторых из этих морей показывает, что далеко не везде удастся выявить наличие геосинклинальных признаков^(9 6). Более того, накопившийся к настоящему времени фактический материал, характеризующий как донные отложения окраинных морей, так и их рельеф, гидрологию, гидрохимию и органический мир, свидетельствует о том, что при всей общности процесса осадкообразования в каждом из морей этот процесс протекает с рядом существенных отличий в приматериковой, преимущественно шельфовой, и приокеанической, преимущественно глубоководной, зонах и приводит к появлению различных фаций. Чрезвычайно показательны с этой точки зрения донные отложения обширной северо-западной части Охотского моря, целиком относящиеся к приматериковой зоне. Наблюдаемые здесь фации весьма разнообразны и по многим своим особенностям сопоставимы с фациями эпиконтинентальных морей⁽²⁾. Материалы исследований последних лет говорят о том, в рассматриваемой части Охотского моря на внешнем крае материкового шельфа крупность осадков не уменьшается, а, наоборот, увеличивается. Участок разлития наиболее тонкого осадка — глинистого ила — оказывается замкнутым и не связанным с обширными площадями глинистого ила в центре Охотского моря. Что касается ила и песчанистого ила, то они смыкаются с аналогичными отложениями других районов моря только близ северных берегов; к югу же, подобно глинистому илу, они залегают разобщенно и при удалении от берега переходят в илистый песок и песок. Последние встречаются как на повышениях дна, так и на глубинах в несколько сот метров, отделяя большую часть илистых отложений северо-запада от глубоководных илистых осадков (рис. 1). Подобное распределение донных отложений, известное и для некоторых других областей дальневосточных морей⁽¹⁰⁾, в первую очередь зависит от изменений в рельефе дна и гидродинамическом режиме.

На севере и западе разбираемой части Охотского моря береговая линия изрезана мало, глубины меняются постепенно и не превышают 200—250 м. На юге, где находится группа Шантарских островов и серия сравнительно глубоко вдающихся в материк мелководных заливов, глубины с удалением от берега возрастают еще медленнее. Иное строение имеет рельеф дна в районе о. Ионы, к югу от него. В этой части моря несколько подводных возвышенностей, дна из которых увенчана гранодиоритовым конусом о. Ионы, отделяют значительные участки шельфа северо-запада Охотского моря от смежных обла-

стей. Очень хорошо выражены каньонообразные подводные ложбины, связанные с глубоководным желобом к северу от впадины Дерюгина (1); глубины достигают здесь 500—900 м, склоны часто отличаются большой крутизной.

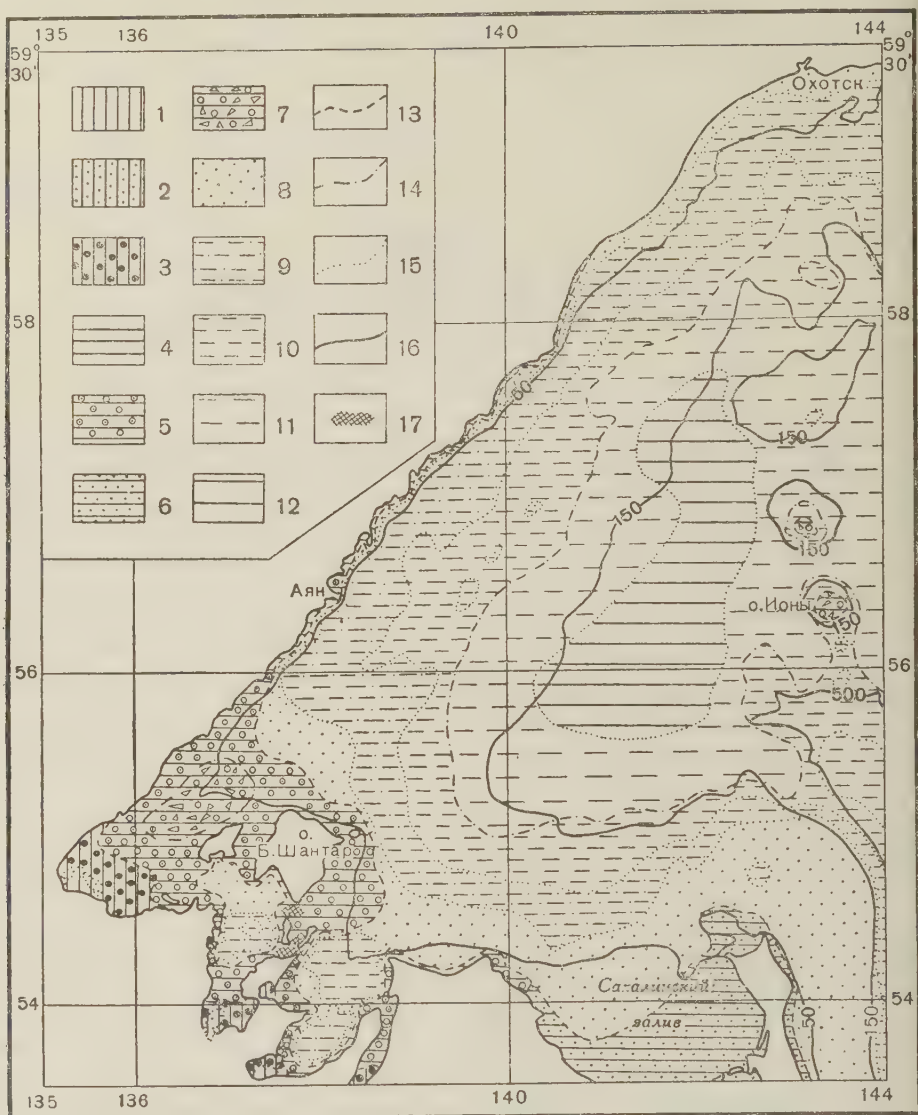


Рис. 1. Схематическая карта фаций современных осадков северо-западной части Охотского моря. Прибрежные фации: 1 — нерасчлененные, 2 — песок и ил, 3 — галечно-гравийные. Прибрежно-морские фации: 4 — нерасчлененные, 5 — галечно-гравийные, 6 — песок и ил, 7 — галечно-гравийно-ракушечные. Морские фации: 8 — обломочные, 9 — ил, 10 — песчаный ил, 11 — обломочно-кремневые, 12 — диатомовая фация глинистого ила, 13 — граница групп фаций, 14 — граница между обломочными и обломочно-органогенными фациями, 15 — граница фаций, 16 — участки интенсивного размытия морского дна, 17 — участки интенсивного размытия морского дна.

В таких условиях гидродинамический режим, в котором чрезвычайно существенную роль играют приливные явления, претерпевает заметные изменения. Общий поток вод, направленный во всей северо-западной части Охотского моря против часовой стрелки (5), испытывает ряд отклонений, меняет свою скорость. К западу от о. Ионы, по-видимому, располагается об-

часть с круговым движением вод и малыми придонными скоростями. Об этом свидетельствует, в частности, и находящийся здесь ареал глинистого ила (рис. 1). Характерно, что одна из амфидромических точек в Охотском море, говорящая об относительно малом перемещении вод под влиянием приливов, также находится примерно в южной части ареала глинистого ила⁽⁸⁾. Во все стороны от описываемой области подвижность вод возрастает и соответственно увеличивается крупность донных отложений. По направлению к линии берега и к о. Ионы это связано главным образом с общим уменьшением глубин, по направлению к глубоководному желобу — с подъемом глубинных вод, сопровождающимся ростом придонных скоростей. Особенно велико повышение крупности донных отложений в районе Шантарского мелководья (см. рис. 1), где приливные движения воды достигают максимума. Большая часть поступающего сюда обломочного материала выносятся за пределы мелководья и, возможно, измельчается. На дне накапливаются преимущественно гравийногалечные осадки с небольшой, как правило, примесью песка и алевроита и заметным количеством целой и битой ракуши. Часты обнажения скалистого дна, особенно многочисленные в проливах. В некоторых проливах, где скорости воды достигают 10 км/час и более⁽⁵⁾, седиментация обломочного материала очень ограничена, а нередко вообще не имеет места. Во многих случаях происходит интенсивный размыв морского дна, хорошо прослеживаемый по морфологическим признакам. Значительную роль в обогащении шантарских отложений крупнообломочным материалом играют также плавающие льды. Как известно, Шантарский район выделяется среди других районов Охотского моря своей повышенной ледовитостью. Льды разносят крупнообломочные частицы и во все другие районы северо-запада Охотского моря. Однако за пределами прибрежной зоны, Шантарского мелководья и района о. Ионы крупнообломочные частицы наблюдаются реже. Галечно-гравийные осадки известны также и для некоторых участков на крутых склонах подводных ложбин.

Песок, в том числе и пылеватый, широко распространен в Сахалинском заливе. Это обусловлено не только малыми глубинами и значительной подвижностью вод залива, но и влиянием амурских выносов. Поступление обломочного и органогенного материала в осадки различных районов северо-запада Охотского моря сильно варьирует. На значительной части прибрежной зоны и на шельфе до глубин около 100—120 м обломочный материал резко преобладает над органогенным. Однако там, где скорости движения вод достаточно велики и где седиментация обломочных частиц ограничена, создаются благоприятные условия для заметного накопления в составе осадков органогенных компонентов в виде целой, а чаще всего битой ракуши. Образующиеся грубые отложения состоят из гальки, гравия и ракуши и ничтожной обычно примеси песка и алевроита. Как можно думать на основе ограниченных пока еще данных, они имеют небольшую мощность. Нередко их называют «перемытыми грунтами». «Перемытые грунты» широко развиты на Шантарском мелководье и на малых глубинах в районе о. Ионы, вблизи скалистых берегов и в некоторых других местах. Подобные смешанные обломочно-карбонатные фации оказываются, таким образом, весьма характерными для многих участков с подвижными водами и сравнительно малыми скоростями осадконакопления — участков «перемыва». Представляет интерес то обстоятельство, что на северо-западе Охотского моря крупнообломочные отложения нередко встречаются на значительном удалении от береговой линии и на больших площадях. Это еще раз подтверждает возможность образования осадков, близких по своим структурным особенностям к конгломератам, вне береговой зоны⁽⁶⁾.

Иная картина наблюдается в наиболее затишных участках, расположенных на большом расстоянии от берега, где также образуются смешанные обломочно-органогенные фации. Однако последние имеют тонкий механический состав и являются не обломочно-карбонатными, а обломочно-кремневыми, поскольку в осадках происходит накопление кремневых остатков

диатомовых водорослей. Поступление обломочного материала в таких участках также соизмеримо с поступлением органогенного. В общей схеме фаций осадков северо-запада Охотского моря по условиям залегания можно выделить три группы фаций: прибрежные, прибрежно-морские, типично морские. Обособление прибрежно-морских фаций вызвано тем, что в рассматриваемой части моря прибрежные условия седиментации в ряде случаев не ограничиваются узкой полосой малых глубин. В некоторых районах под влиянием приливных явлений (в меньшей степени — плавающих льдов) эти условия в известной мере переходят на значительные площади открытого морского пространства с глубинами в многие десятки метров. Типичные морские мелкозернистые осадки в таких районах залегают значительно глубже, чем обычно. Например, близ Шантарских островов и о. Ионы песок и илистый песок появляются в большинстве участков на глубинах около 70—90 м и даже более, тогда как в районе Охотска, где воды движутся медленнее, они начинаются почти непосредственно у берега.

Осадки каждой группы фаций отличаются также и по своей преобладающей окраске. В прибрежных фациях чаще всего наблюдается серая окраска, в прибрежно-морских — зеленовато-серая; в типично морских фациях ила и глинистого ила появляется тонкая буроватая окисленная поверхностная пленка (несколько миллиметров).

Рассматривая размещение отдельных фаций, мы видим, что оно более многообразно в тех областях, где рельеф берегов и дна меняется особенно резко. Как показывают данные Л. И. Красного⁽⁴⁾, геологическое строение таких областей отличается значительной сложностью. Там же, где морское дно образовано выравненными геологическими структурами, погружившимися под уровень моря, фациальный состав современных осадков сравнительно прост, и однотипные фации занимают большие площади.

Можно констатировать, что в современном осадочном покрове всей северо-западной части Охотского моря мы не наблюдаем присущие геосинклинальным фациям характерные черты^(9,6). Последние хорошо выражены в приокеанической зоне, приуроченной к альпийским структурам^(3,1,4), тогда как участки дна, сформированные мезозойскими сооружениями, имеют осадочный покров платформенного типа. Это также подтверждается не только отмеченными выше особенностями донных отложений, но и существенными, а нередко и резкими отличиями в петрографо-минералогическом составе многих осадков приматериковых и приокеанических областей. Так, в частности, осадки северо-запада Охотского моря не содержат каких-либо продуктов современного вулканизма. Среди крупнообломочного материала преобладают галька и гравий близлежащих береговых пород, среди песчаного и алевроитового — выветрелые зерна, обломки пород, полевые шпаты, кварц, иногда слюды в легких фракциях, эпидот, обыкновенная роговая обманка и моноклинные пироксены в тяжелых. В приокеанических же областях, как отчетливо вытекает из результатов исследований В. П. Петелина⁽⁷⁾, широко распространены пирокластический материал, магнетит и титаномагнетит, гиперстен и некоторые другие компоненты.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
морского рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
22 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Безруков, Г. В. Удинцев, ДАН, 91, № 2 (1953). ² М. В. Кленова, Геология моря, 1948. ³ М. В. Кленова, Д. Е. Гершанович, ДАН, 77, № 6 (1951). ⁴ Л. И. Красный, ДАН, 107, № 1 (1956). ⁵ Лоция Охотского моря 1938. ⁶ Д. В. Наливкин, Учение о фациях, 1956. ⁷ В. П. Петелин, Тр. Инст. океанол. 13 (1955). ⁸ Г. В. Полукаров, Тр. Гос. океанографич. инст., в. 33 (1956). ⁹ Н. М. Страхов, Основы исторической геологии, 1948. ¹⁰ F. P. Shepard, K. O. Emery, H. R. Gould, Distribution of sediments on east Asiatic Continental Shelf, Univ. Southern California, № 9 (1949).

С. М. ДОРОШКО

К СТРАТИГРАФИИ СРЕДНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ РАЙОНА
ОЗЕР МАТАРАК И ШУНЕТ (СЕВЕРО-МИНУСИНСКАЯ ВПАДИНА)

(Представлено академиком С. И. Мироновым 10 IV 1957)

Северо-Минусинская впадина является северной в системе герцинских межгорных впадин юга Красноярского края. На юге она ограничена Батеневским кряжем, на севере Солгонским поднятием, а на западе и востоке — соответственно Кузнецким Ала-Тау и Восточным Саяном.

В строении Северо-Минусинской впадины и окружающих ее горных сооружений принимают участие породы додевонского, девонского, нижнекаменноугольного, пермского и юрского возрастов, которыми слагаются три структурных этажа, а также четвертичные образования.

Додевонские отложения, представленные допалеозойскими и нижнепалеозойскими образованиями, слагают борта впадины и представляют ее фундамент. Литологический состав их характеризуется сильно метаморфизованными известняками, сланцами, туфами, интрузивными породами и эффузивами. Это так называемый каледонский структурный этаж.

Девонские отложения залегают на подстилающем фундаменте трансгрессивно и с угловым несогласием, представляя герцинский структурный этаж. В нижней их части в районе озер Матарак и Шунет еще в 1952 г. автором настоящей статьи ⁽¹⁾ выделялся вулканогенно-терригенный комплекс пород, по тектоническому контакту примыкающий к мраморизованным известнякам кембрия (рис. 1). Различный литологический состав отложений этого комплекса позволил расчленить его на две толщи: нижнюю — вулканогенную и верхнюю — преимущественно терригенную. В туфогенных песчаниках и туфо-алевролитах нижней толщи еще в 1952 г. ⁽¹⁾ были обнаружены отпечатки примитивной псилофитовой флоры, среди которой Е. Ф. Чирковой-Залесской ⁽²⁾ определены: *Psilophyton Goldschmidtii* Halle, *Minusia antiqua* Tschirk., *Taeniocrada decheniana* Goeppert, *Dicranophyton primaevum* Tschirk., *Drepanophycus spinaeformis*-*Arthrostigma gracile* D., *Psilophyton princeps* Dawson.

В 1954 г. эти сборы пополнились еще двумя нижнедевонскими видами: *Matharakia inopinata* Tschirk. и *Huenia Doroschkia* Tschirk. (определение Е. Ф. Чирковой-Залесской). Верхняя, терригенная, толща подразделяется на две пачки. В зеленовато-серых туфогенных песчаниках нижней пачки также обнаружены отпечатки примитивной псилофитовой флоры ⁽¹⁾, среди которой Е. Ф. Чирковой-Залесской определены следующие нижнедевонские формы: *Psilophyton Goldschmidtii* Halle, *Ps. princeps* Dawson., *Arthrostigma gracile* Dawson., *Minusia antiqua* Tschirk., а в 1954 г. помимо этих форм найден *Calamadendron matharacense* Tschirk. В туфо-алевролитах нижних горизонтов верхней пачки обнаружены хорошей сохранности *Ps. Goldschmidtii* Halle.

Анализ приведенной выше флоры, встреченной в верхней и нижней толщах, и выяснение возраста как отдельных ее форм, так и всего указанного

выше комплекса, позволил Е. Ф. Чирковой-Залесской (¹, ²), установить нижнедевонский возраст вмещающих эту флору отложений. К аналогичному выводу в 1954 г. пришел также А. Р. Ананьев, сопоставив эти отложения с красноцветными образованиями с. Торгашино (район г. Красноярска), в которых также содержится нижнедевонская флора.

В 1956 г. при изучении разреза нижней части терригенной толщи в районе озер Матарак и Шунет автором совместно с А. И. Ивановым и В. М. Никишевой в зеленовато-серых туфогенных песчаниках были найдены остатки эвриптерид. Эти остатки представлены несколькими экземплярами просомы и разрозненными сегментами абдомена, которые, по мнению Н. И. Новожилова, принадлежат к роду *Hughmilleria sarle*. Они характеризуют новый вид, наиболее близкий виду *Hughmilleria porvegica* (Kjaer) из даунтона Норвегии. Таким образом, найденные остатки эвриптерид дают основание предполагать древний возраст вмещающих отложений, а совместное их нахождение с примитивными нижнедевонскими растениями не противоречит нижнедевонскому возрасту этих образований.

Представители рода *Hughmilleria* известны из нижнего и верхнего силура Северной Америки, из верхнего силура Шотландии, Англии и Норвегии (по Н. И. Новожилову). Их остатки обнаружены также в среднем девоне (живетский ярус) Тувы.

Несколько худшей сохранности остатки эвриптерид были найдены в осадочных образованиях нижнего девона севернее пристани Усть-Ерба (левобережье Енисея), а также в аналогичных образованиях на р. Сисим.

Вышележащие (рис. 1), в основном красноцветные, образования, развитые в районе озер Матарак и Шунет, содержат преимущественно эйфельскую флору (^{1,2}) — *Hostimella hostimensis* P. t Br. и переходные формы *Ps. Goldschmidtii*

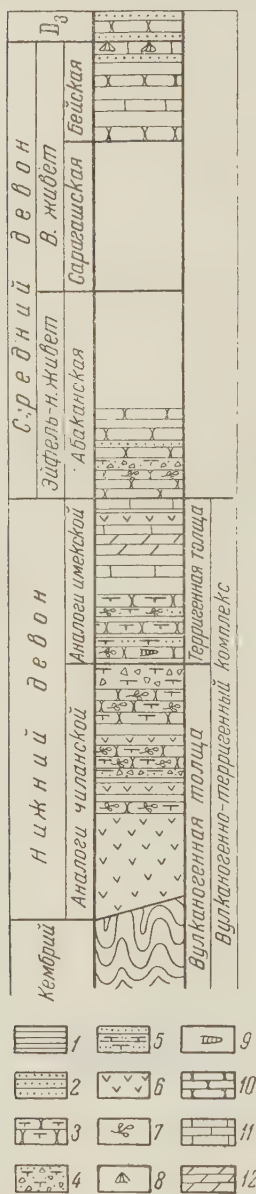


Рис. 1. Разрез отложений нижнего и среднего девона в районе озер Матарак и Шунет. 1 — аргиллит, 2 — алевролит, 3 — туфогенный песчаник, 4 — туфобрекчия, 5 — туфо-алевролит, 6 — порфирит, 7 — флора, 8 — фауна, 9 — эвриптериды, 10 — песчаник, 11 — известняк, 12 — мергель

Halle. Возраст этой красноцветной толщи, покрываемой выше по разрезу фаунистически охарактеризованными верхнеживетскими отложениями, в нижней части, видимо, будет эйфельским, тогда как верхняя ее часть, по всей вероятности, будет соответствовать нижнему живету.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Дорошко, Е. Ф. Чиркова-Залеская, ДАН, 98, № 1 (1954).
- ² Е. Ф. Чиркова-Залеская, Тр. Инст. нефти АН СССР, 8 (1956).

К. А. КЛИТИН

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАЗВИТИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕРЦИНСКИХ СТРУКТУР ТУВЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 9 IV 1957)

Тувинская межгорная впадина в тектоническом отношении представляет крупную герцинскую структуру, сформированную на каледонском складчатом основании. Ведущую роль в ее строении, как это было установлено ранее З. А. Лебедевой, Н. С. Зайцевым и др., играет глыбовая тектоника. Вся впадина состоит из большого количества крупных и мелких глыб, находящихся друг с другом в сложных взаимоотношениях. Внутри ее выделяется несколько крупных положительных структур — горст-антиклинальных поднятий, разделяющих впадину на ряд синклинальных прогибов. В центральной части впадины располагается так называемое Центральнo-Тувинское поднятие, состоящее из сложной мозаики горстов и грабенов, приподнятой относительно соседних участков впадины. Входящая в состав поднятия Боянгольская горст-антиклиналь представляет значительный интерес для понимания некоторых моментов истории формирования глыбовых структур. Боянгольская горст-антиклиналь простирается в широтном направлении, ее длина достигает 50 км, ширина 20—25 км. На севере она граничит с Уюкской грабен-синклиналью, отделяясь от нее субширотным разломом; к югу от Боянгольской структуры располагается Западно-Таннуольский синклинальный прогиб, на границе с которым происходит резкий перегиб девонских и каменноугольных толщ, а в породах кембрия и силура обнаруживается широтная зона дробления.

Поперечное строение структуры резко асимметрично, а именно с юга (и востока) ее кембрийское ядро последовательно облекается силурийскими, девонскими, каменноугольными, а местами и юрскими образованиями, тогда как на севере непосредственно на кембрийских породах лежат только каменноугольные и юрские отложения. Асимметрия хорошо обнаруживается при рассмотрении изменений фаций и мощностей¹ девона поперек структуры.

Девонские породы в Туве представлены фациально изменчивыми континентальными и лагунно-континентальными, в основном красноцветными образованиями, расчленяющимися на два крупных комплекса. В строении нижнего комплекса (нижний девон — эйфель) существенную роль играют основные и кислые эффузивы, чередующиеся с пестроокрашенными песчаниками, конгломератами и мергелями. Верхний комплекс (живетский ярус — верхний девон) сложен красноцветными и сероцветными песчано-гравелистыми отложениями.

На прилагаемой схеме (рис. 1), показывающей распределение девонских отложений в предкаменноугольное время поперек Боянгольской горст-антиклинали, видно, что наибольшие мощности сосредоточены в Западно-Таннуольском синклинальном прогибе. Разрез девона здесь непрерывен, в его строении значительную роль играют глинистые и карбонатные породы, угловые несогласия отсутствуют. По направлению к Боянгольской горст-антиклинале мощность сокращается, изменяется фациальный состав пород, причем наибольшие изменения происходят на границе горст-антиклинали с синклинальным прогибом, где имеют место не только сложные фациальные

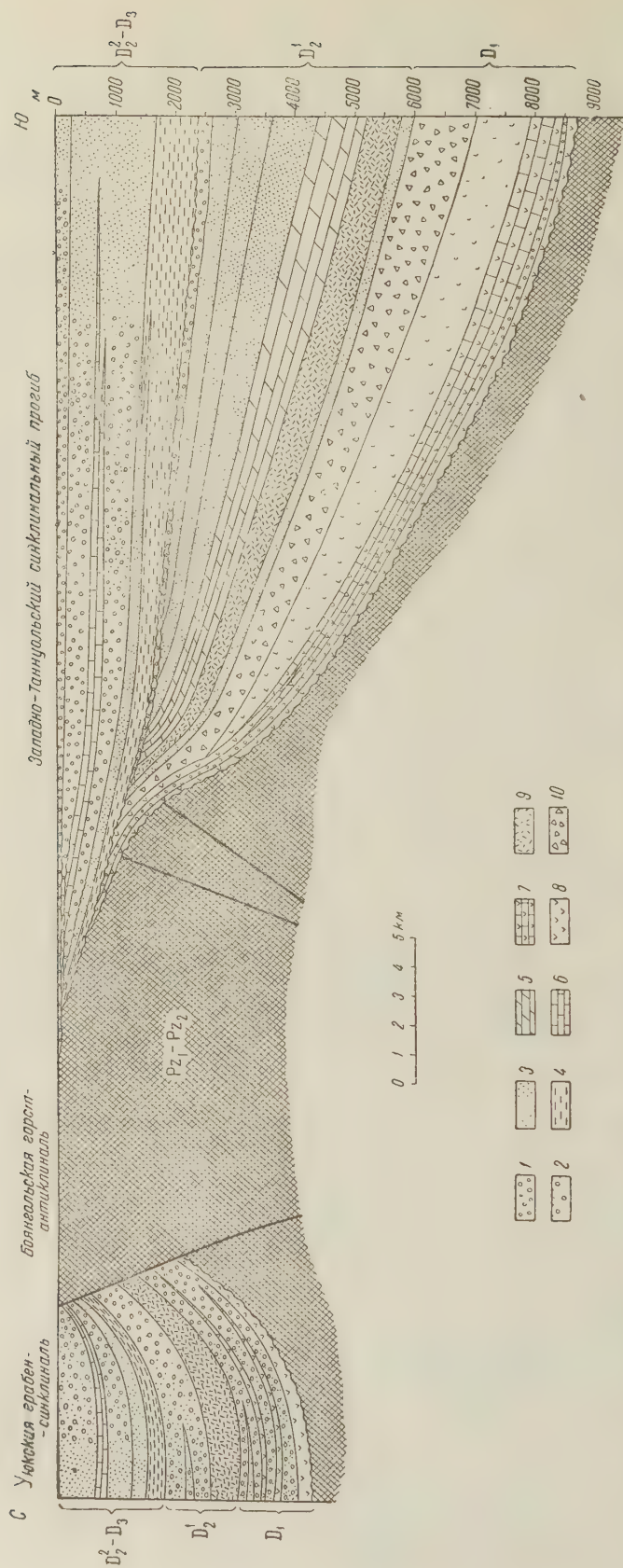


Рис. 1. Схема распределения девонских пород в районе Центрального Тувинского поднятия. 1 — конгломераты; 2 — гравелиты; 3 — песчаники; 4 — алевролиты и аргиллиты; 5 — мергели и аргиллиты; 6 — известняки и мергели; 7 — чередование известняков, алевролитов и эффузивов; 8 — порфириты; 9 — кварцевые порфиры; 10 — туфы и вулканические брекчии

переходы, но и выпадение отдельных свит, а также появление перерывов и угловых несогласий. Северо-западный борт Боянгольской горст-антиклинали лишен девонских отложений и перекрыт каменноугольными породами. Садки девона здесь не накопились, а если и накопились, то быстро размылись во время перерывов. В Уюкской грабен-синклинали, непосредственно вдоль границы с северным бортом Боянгольской структуры, появляется мощный (до 4500 м) разрез девона, сложенный грубообломочными породами.

Особенно существенные изменения, происходящие вкрест к простиранию Боянгольской структуры, отмечаются для нижнедевонских отложений. Западно-Таннуольском синклинальном прогибе они слагаются мощными покровами диабазовых порфиритов, альбитофиров и кварцевых порфиров, чередующимися с пестроцветными песчаниками, сланцами и известняками, содержащими остатки остракод и растений. Общая мощность 2500—3000 м.

По направлению к Боянгольской горст-антиклинали, наряду с уменьшением мощности, происходит замещение известняков, мергелей и сланцев красноцветными песчаниками и алевролитами, некоторые покровы порфиритов и альбитофиров у границ с горст-антиклиналью выклиниваются нацело.

Иной разрез нижнего девона наблюдается в Уюкской грабен-синклинали, где он сложен красноцветными конгломератами и гравелитами, чередующимися с вулканогенными образованиями, причем вдоль границы грабен-синклинали с горст-антиклиналью развита мощная серия (до 1500 м) валунных конгломератов, напоминающих типичные конгломераты подножий. Галька конгломерата состоит из крупных (до 0,5 в поперечнике) и неотсортированных обломков фаунистически охарактеризованных силурийских пород. Положение и состав конгломератов указывают, что материал для их формирования поступал с резко приподнятого и выраженного в рельефе в виде уступа северо-западного борта Боянгольской горст-антиклинали.

Горизонт конгломератов с галькой силурийских пород прослеживается также и по южному борту Боянгольской структуры, но его мощность там не превышает 50—70 м. Это свидетельствует о том, что древняя поверхность Боянгольской горст-антиклинали на юг была наклонена более равномерно и не обрывалась столь резко, как на север.

Эйфельские отложения Западно-Таннуольского синклинального прогиба, достигающие мощности в 3500 м, начинаются охарактеризованными морской фауной мергелями, сланцами и песчаниками, чередующимися с покровами основных и кислых эффузивов; выше они сменяются красноцветными песчаниками, гравелитами и конгломератами.

На южном крыле Боянгольской горст-антиклинали карбонатно-глинистые породы замещаются красноцветными песчаниками и алевролитами, морская фауна исчезает, появляются псевдоморфозы по каменной соли и растительные остатки, а в верхах яруса прослеживается угловое несогласие.

В Уюкской грабен-синклинали эйфельский ярус сложен вулканогенными и континентальными грубообломочными красноцветными образованиями. Вдоль северного борта структуры, как это отмечено и для нижнего девона, прослеживаются конгломераты подножья, причем кроме галек силурийских пород в их строении большую роль играют гальки нижнедевонских эффузивов.

Отложения живетского яруса в осевой части Западно-Таннуольского синклинального прогиба залегают согласно. Они представлены лагунными сероцветными песчано-глинисто-карбонатными породами, содержащими остатки листоногих и рыб. Мощность 650—700 м. На южном крыле Боянгольской структуры в основании яруса появляется угловое несогласие, сероцветные тонкообломочные породы сменяются красноцветными песчаниками и гравелитами, фаунистические остатки исчезают, а мощность сокращается до 100—150 м.

В Уюкской грабен-синклинали мощность живета составляет уже 500 м, в состав слагающих его пород появляются карбонатные и пелитовые породы.

Несколько своеобразные изменения претерпевают верхнедевонские отложения. В Западно-Таннуольском прогибе они представлены монотонной серией грубо косослоистых песчаных пород общей мощностью до 800—900 м. В районе южного крыла Боянгольской горст-антиклинали их мощность сокращается до 300—400 м, а в нижней и верхней частях разреза преобладают красноцветные конгломераты, содержащие гальку, состоящую из пористых пород девона, силура и кембрия. В средней же части разреза выделяется 100-метровая пестроокрашенная толща песчано-мергелистых пород, содержащих остатки рыб и филлопод.

В Уюкской грабен-синклинали мощность разреза верхнедевонских отложений возрастает до 1000 м, а сложены они, в основном, грубообломочным материалом, возникшим за счет размыва соседних поднятий, в том числе северного крыла Боянгольской горст-антиклинали.

Появление на площади Боянгольской горст-антиклинали в составе верхнего девона тонкообломочных и карбонатных сероцветных пород и их выклинивание по направлению к осевой части Западно-Таннуольского синклинального прогиба объясняется временным погружением горста под уровень бассейна и удалением его от источников сноса. В это время Западно-Таннуольский прогиб интенсивно заполнялся песчано-гравийным материалом, поступавшим только с его юго-восточного обрамления.

Описанный характер изменения мощностей и фаций свидетельствует о том, что в девоне Боянгольский горст испытывал непрерывное, но неравномерное поднятие, связанное с его перемещением вдоль длительно живущих разломов. Одновременно он являлся местным источником сноса и поставлял грубообломочный материал как в Уюкский грабен, так и в Западно-Таннуольский прогиб.

Боянгольский горст отличается асимметричным развитием, что нашло отражение в его современной морфологии. Его северный борт приподнимался несравненно быстрее, чем южный, в результате чего он интенсивно размывался, тогда как на южном борту накопились маломощные, в основном красноцветные образования с обилием местных перерывов и угловых несогласий. Асимметричное развитие характерно также и для многих других блоковых структур Тувы. Наиболее интенсивные движения, сопровождаемые активной вулканической деятельностью, имели место в течение нижнего девона — эйфеля. За этот промежуток времени Боянгольский горст поднялся относительно дна Западно-Таннуольского прогиба по крайней мере на 7000—8000 м. Ограниченный длительно живущим разломом, северный борт горста был выражен в рельефе в виде обрывистого уступа, у подножья которого накапливались продукты его разрушения. Во второй половине девона интенсивность движений несколько уменьшилась, а вулканическая деятельность прекратилась, причем временами горст в рельефе был выражен слабо, и на его площади существовали мелководные бассейны, в которых накапливались сравнительно тонкие осадки.

Несомненно, что в девонском периоде в Туве глыбовые движения играли исключительную роль. В значительной степени ослабленные они продолжались в верхнем палеозое и мезозое. Представление Л. Н. Леонтьева (1) о небольшом значении герцинских глыбовых движений, по нашему мнению, является ошибочным. Нельзя также согласиться со стремлением ряда геологов связать угловые несогласия, прослеживаемые внутри средневерхнепалеозойских отложений, с фазами складчатости, так как даже из описанного примера видно, что глыбовые структуры характеризуются непрерывным, длительным, хотя и неравномерным развитием, а перерывы и несогласия имеют местное значение и отражают те или иные особенности этого развития.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
8 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Тр. Тувинск. компл. экспед., в. 4 (1956).

А. Ф. КОРЖИНСКИЙ

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА БОКОВЫХ ПОРОД НА ПРИУРОЧЕННОСТЬ ОРУДЕНЕНИЯ НА ДЖИДИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 30 III 1957)

Джидинское редкометальное месторождение, как известно (^{2, 4}), пространственно и генетически связано с небольшим мезозойским интрузивом гранит-порфиров, внедрившихся по контакту каледонского кварцевого диоритового массива с эффузивно-осадочной толщей кембрийского возраста (¹).

Характерная особенность Джидинского месторождения — это резкая пространственная обособленность молибденового оруденения от вольфрамового (рис. 1, I), в результате которого установилось понятие о наличии на весьма небольшой площади двух самостоятельных месторождений: Первомайского молибденового и Холтасонского вольфрамового.

Молибденовое оруденение строго ограничено самим интрузивом гранит-порфиров, где оно проявляется в кварцевых жилах и, главным образом, в густой сети мелких кварцевых жилок, образующих в западной эндоконтактовой зоне штокерковое тело шириною 100—150 м. Последнее резко контурируется контактом гранит-порфиров с кварц-эпидот-биотитовыми сланцами, оказавшимися неблагоприятными для развития трещиноватости.

В противоположность молибденовому вольфрамовое оруденение связано с кварцевыми жилами, залегающими как в самом гранит-порфировом интрузиве, так и во вмещающих его сланцах и кварцевых диоритах. В сланцах известно небольшое количество сравнительно мелких жил, не имеющих промышленного значения. Наоборот, в кварцевых диоритах к западу от молибденового штокерка широко развиты мелкие и крупные гюбнерит-кварцевые жилы, составляющие рудное поле Холтасонского месторождения. Между крупными жилами Холтасонского месторождения и Первомайским молибденовым штокерком расположено несколько полос штокеркового вольфрамового оруденения, получивших название Инкурского вольфрамового штокерка. Молибденит в гюбнерит-кварцевых жилах Холтасона и Инкурского штокерка практически отсутствует. Он также не встречается в кварцевых жилах, залегающих среди сланцев.

Такую резкую пространственную разобщенность молибденовой минерализации от вольфрамовой Н. К. Нефедов объясняет разновременностью минерализаций, связывая их с двумя самостоятельными магматическими очагами. И. П. Кушнарв (⁴) на основании общности минерального состава вольфрамовых и молибденовых жил приходит к заключению, что оба месторождения принадлежат к общему магматическому очагу и даже единому процессу минералообразования. Пространственную разобщенность молибденового оруденения от вольфрамового он объясняет пульсационным развитием трещинной тектоники, в результате чего сначала оформилось молибденовое штокерковое месторождение внутри самого гранит-порфирового штока, а затем возникло жильное вольфрамовое месторождение за его пределами.

В последние два года нами изучались околожильно измененные породы с целью уточнения генезиса этого интереснейшего месторождения. В резуль-

тате проведенных исследований выявлено, что химизм вмещающих пород влиял не только на минеральный состав околожильных зон, но и на минерализацию самих рудных жил.

Характерной метасоматической околожильной породой для Джидинского месторождения является флюоритсодержащий грейзен преимущественно мусковит-микроклинового состава в гранит-порфирах и мусковитового в кварцевых диоритах и кристаллических сланцах. Во всех околожильных грейзенах имеются вкрапления пирита. При этом отмечается, что количество пирита, а также и флюорита в грейзене определяется величиной содержания железа и кальция в исходных породах. Так, в аподиоритовом и апосланцевом грейзенах содержание пирита, соответственно, в 5 и 1 раз больше, чем в апогранит-порфировом грейзене.

Таблица 1

Компоненты	Гранит-порфир		Кварцевый диорит			Лампрофир	Кварц-эпидот-бнотитовый сланец
	1	2	1	2	3		
Fe	0,66	1,28	6,72	4,21	5,30	9,40	11,52
MnO	0,04	0,01	0,10	0,14	0,15	0,15	0,29
MgO	0,23	сл.	4,06	2,51	2,98	6,20	6,33
CaO	1,04	1,56	5,95	2,93	4,60	8,49	2,47
K ₂ O + Na ₂ O	8,19	9,06	6,03	6,44	5,04	5,07	5,68

Примечание. Содержания даны в весовых процентах.

Влияние состава боковых пород сильно сказалось также и на рудной минерализации самих жил. В кварцевых диоритах — породах, содержащих значительное количество железа, кальция и магния (см. табл. 1), жилы обогащены флюоритом, гюбнеритом и сульфидами — пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами и др.

Жилкообразное расположение сульфидов и цементация ими дробленых участков кварца с гюбнеритом ⁽⁶⁾ свидетельствуют о пульсационном формировании жил и о наложении сульфидной минерализации на предшествующую ей гюбнеритовую. Последнее подтверждается также нахождением в пустотках совместно с сульфидами шеелита, которым часто замещается гюбнерит.

Молибденит в гюбнерит-кварцевых жилах Холтасонского месторождения встречается настолько редко, что до последнего времени его не отмечали. Впервые он был констатирован М. М. Повилайтис. В 1955 г. А. Ф. Коржинский, Н. Я. Волянюк и Е. Д. Иньшин неоднократно встречали молибденит в зальбандах гюбнерит-кварцевых жил Холтасонского месторождения и Инкурского штоковерка. При этом важно подчеркнуть, что в трех случаях из четырех наблюдаемых молибденит был приурочен к зальбандам вольфрамоносных кварцевых жил именно на участках пересечения их с дайками гранит-порфиров; и только в одном случае молибденитовая вкрапленность была отмечена в зальбанде вольфрамоносной полевошпат-кварцевой жилки, секущей кварцевые диориты. Большая частота встречаемости молибденита в вольфрамоносных жилах, секущих дайки гранит-порфиров очевидно, обусловлена влиянием состава этих даек, отличающихся от вмещающих кварцевых диоритов низким содержанием железа и более высоким содержанием щелочей.

В сланцевых породах кровли кварцевые жилы, как уже отмечалось, встречаются редко, что объясняется, очевидно, свойствами сланцев препятствовать образованию сквозных выдержанных по простиранию и падению систем трещин.

Крупные жилы (№№ 1, 2, 24 и др.) в сланцах расположены к северу-востоку от гранит-порфирового интрузива. Несмотря на близость к молибденосодержащим жилам интрузива, эти жилы лишены молибдена и содер-

т гюбнерит, сфалерит, галенит, блеклые руды и особенно в большом количестве пирит и родохрозит. Обогащенность их пиритом и родохрозитом связана, как видно из таблицы, с высоким содержанием железа (11,5%) окиси марганца (0,29%) в кварц-эпидот-биотитовом сланце. Появление бнерита здесь обусловлено, по-видимому, тоже значительным содержанием марганца в сланце.

Отсутствие молибденита в жилах, очевидно, объясняется именно отложением большого количества сульфидов, в результате чего концентрация

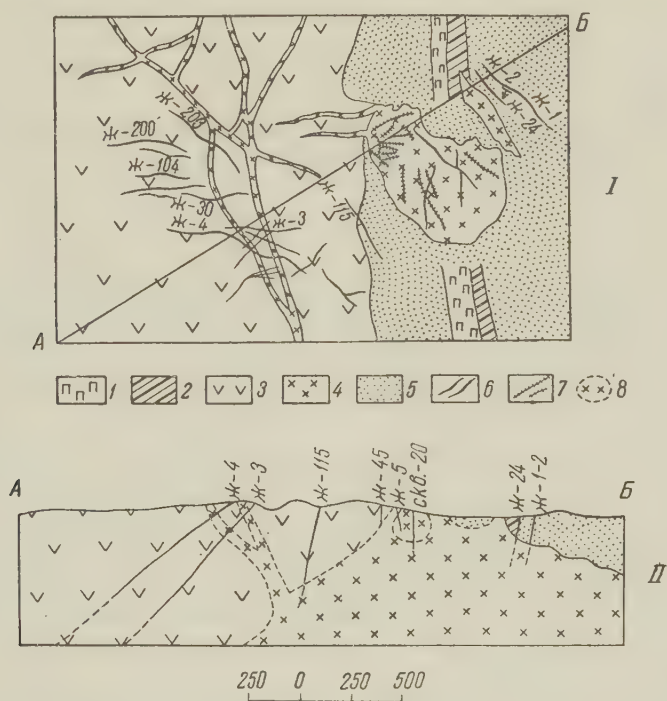


Рис. 1. Схема геологического строения месторождения: I — в плане, II — в разрезе. 1 — диабазовые порфиры, 2 — серпентиниты, 3 — кварцевые диориты, 4 — гранит-порфиры, 5 — ороговикованные сланцы, 6 — гюбнерит-кварцевые и 7 — молибденит-кварцевые жилы, 8 — контуры молибденитового штокверка. По Кушнареву

ры в растворах настолько понизилась, что для молибдена они оказались пересыщенными.

Влияние содержания железа во вмещающих породах на пространственное разобщение молибденитовой и халькопиритовой минерализаций еще в 1948 г. было отмечено Д. С. Коржинским⁽³⁾ для Турьинских рудников. По его мнению, эту разобщенность минерализации он объясняет понижением концентрации серы в местах интенсивного замещения салитовых скарнов халькопиритом, в результате чего молибденит откладывался лишь в бедных железом породах, где концентрация серы была достаточно высокой, чтобы вызвать пересыщение раствора молибденом.

В пределах гранито-порфирового интрузива наиболее распространенным минералом кварцевых жил является молибденит, который обычно разует мелкочешуйчатые примазки и «сухие» жилки, прерывисто тянущиеся преимущественно вдоль зальбандов кварцевых жил.

В кварцевых жилах, образующих штокверковую сеть, встречаются пирит, берилл, сфалерит, галенит, айкинит, линдстремит и другие минералы, количество сульфидов здесь значительно меньше, чем в жилах, залегающих

щих среди кварцевых диоритов и сланцев. В жилах довольно часто встречается черно-бурый и черный вольфрамит, образование которого обусловлено, очевидно, низким содержанием (0,01—0,04%) закиси марганца в гранит-порфирах.

Так как молибденитовыми жилками пересекаются кристаллы пирит-вольфрамита, сфалерита и других рудных и нерудных минералов, нет оснований считать, что молибденит выделился в более ранние этапы «молибденовой» минерализации, а тем более допускать необходимость наличия в глубине двух самостоятельных магматических очагов.

Столь строгая приуроченность молибденитового оруденения к трещиноватости гранит-порфирового интрузива, очевидно, была определена пульсационным развитием трещинной тектоники, а влиянием состава вмещающих пород.

Приуроченность молибденовой минерализации к гранит-порфирам является наглядным примером сильного влияния среды на состав руд. Гранит-порфиры в силу низкого содержания железа (0,66—1,28%) и, возможно, значительного содержания щелочей оказались наиболее благоприятной средой для отложения молибденита, в которой концентрация серы была высокой и достаточной для осаждения молибдена из растворов.

Поскольку приуроченность молибденовой минерализации на Джигинском определялась в основном составом вмещающих пород и в меньшей степени трещинной тектоникой, то в этой связи следует сделать некоторую переоценку перспектив молибденового месторождения, определение которого до сих пор производилось только с позиции пульсационного развития трещинной тектоники.

Жильное и штокерное вольфрамовые месторождения, согласно И. П. Кушнareву и Н. К. Нефедову, являются надежными, уходящими на большие глубины. Наоборот, штокерное месторождение молибдена, по этим авторам, на глубине около 100 м выклинивается в силу затухания трещиноватости с глубиной. Однако отмеченная выше особая чувствительность молибденовой минерализации к составу вмещающих пород позволит на благоприятном аспекте представить также и перспективы Первомайского молибденового месторождения.

Как видно из рис. 1, II, западный контакт гранитного интрузива, к которому приурочен молибденовый штокер, падает на запад под углом 45—50°, уходя под кварцевые диориты, и в частности под Инкурский вольфрамовый штокер. Учитывая это обстоятельство, а также ведущую роль среды на локализацию молибденовой минерализации, можно с большой вероятностью надеяться, что обнаженный ныне открытыми работами молибденовый штокер протянется вниз вдоль эндоконтактной зоны по крайней мере до пересечения Инкурским штокером контакта гранит-порфир с кварцевыми диоритами, ниже которого Инкурский вольфрамовый штокер перейдет в молибденовый.

Институт геологии
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Л. М. Афанасьев, ДАН, 53, № 7 (1946). ² М. В. Бессонова, Месторождения редких и малых металлов СССР, Изд. АН СССР, 1939. ³ Д. С. Коржинский, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 68, сер. руд. месторожд., № 10 (1948). ⁴ И. П. Кушнareв, Геология и горное дело, 1947. ⁵ Л. М. Лебедев, Тр. Минерал. музея АН СССР, в. 4 (1952).

В. П. КОСТЮК и Г. Г. САСИН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ГРАНАТОВЫХ ЛИПАРИТО-ДАЦИТОВ СОВЕТСКОГО ЗАКАРПАТЬЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 11 IV 1957)

В северо-западной части Вигорлат-Гутинской вулканической гряды (массив Попричный) среди лавово-пирокластических пород андезитового состава, имеющих пannonский возраст, равно как и среди расположенных вблизи пород мел-палеогенового флиша, встречается ряд относительно мелких интрузивных тел липарито-дацитов с вкрапленниками гранатов.

По сложившимся представлениям, последние по аналогии с другими кислыми породами, выявляющимися чаще в куполовидных или интрузивных формах вдоль внутреннего края вулканической гряды, принимались за самые молодые образования и в стратиграфических схемах ⁽¹⁾ помещались вообще выше всех эффузивов. Петрографическое описание породы, а главным образом граната, было произведено В. С. Соболевым и др. ⁽¹⁾. Гранаты в подобных же вмещающих пород (риолитов) восточной Словакии в районе Месного были описаны В. Зорковским ^{(18, 19)*}. В упомянутых работах почти не затрагивается вопрос о геологическом положении таких образований в общем комплексе вулканогенных пород. Однако В. С. Соболев ⁽¹⁾ считает, что кристаллы эти несомненно находились в равновесии с расплавом, в котором росли, т. е. что их можно считать первичным магматическим минералом: учитывая, что образование граната требует высоких давлений, В. С. Соболев указывает, что это свидетельствует о значительной глубине интрателлурической кристаллизации. Иначе говоря, своеобразие этих пород, отражающих вполне определенный петрохимический этап в жизни магматического очага, а не только автометаморфический процесс ⁽¹⁹⁾ и др.), могло бы служить в дальнейшем одним из важных моментов для увязки стратиграфических схем в наших районах и восточной Словакии, где такие породы относительно широко развиты.

Детализацией исследований, произведенных нами в последнее время, удалось в двух пунктах — вблизи с. Перечина (с. Ворочево по правобережью р. Ужа) и примерно в 10 км к северо-западу (у с. Новоселицы) — обнаружить коренные выходы туфов липарито-дацитового состава с включениями кристаллов граната. Нередко на поверхности обычного по размерам образца можно насчитать 6—8 таких кристаллов, величиной 1—2, реже до 4 мм.

Гранатовые туфы у с. Ворочево несогласно налегают непосредственно на песчано-глинистые породы мел-палеогенового флиша и перекрываются толщей андезитовых агломератов туфов вулканической гряды пannon-плио-

* Мы не называем здесь тех его работ, которые посвящены исследованиям гранатов и андезитов.

ценового возраста. Мощность гранатовых туфов не менее 30 м. Любопытно, что в них наряду с мелкими обломками липаритов, также содержащих вкрапленники граната, встречен обычный поток флюидалльных гранатовых липаритов, мощностью 0,8 м, с плитчатой отдельностью. Поблизости, в 1 км к северу, уже среди флиша имеется интрузия гранатовых липарито-дацитов, с которыми наши туфы должны иметь непосредственную генетическую связь. В аналогичных условиях расположен второй выход гранатовых туфов вблизи с. Новоселицы.

На Словацкой территории гранатовые туфы, залегающие буквально в тех же геологических условиях на северном склоне Попричного у с. Бенятина, т. е. не более, чем в 5 км от туфов с. Новоселицы, описаны В. Гано Я. Сенешем (7).

Таким образом, точное датирование возраста этих пород ни у нас, ни у с. Бенятина произведено быть не может, так как попытки к обнаружению макро- или микрофауны в глинисто-туфогенных прослойках среди этих туфов не увенчались успехом (в последних наблюдается лишь скопление растительных остатков). Не отмечается фауна также и чехословацкими исследователями.

В. Гано и др. (7) отмечают, что туфы могут являться нижнемиоценовыми (бурдигал-гельветскими по принятой у них классификации), однако вероятно и то, что они эквивалентны нижнесарматским риолитам. Кроме отмеченных, гранатовые риолиты, риодациты и их туфы известны в восточной Словакии на юго-западных склонах Вигорлата и в северной части Прешовского нагорья (18-20, 9, 4).

Несмотря на то, что интересующие нас гранатовые породы зачастую залегают здесь среди осадочных образований миоцена, нельзя сказать, что у упомянутых исследователей существует единое мнение о их возрасте. Большинство авторов помещают риолиты нижнего горизонта в нижний тортон, а верхнюю границу так называемой второй риолитовой фазы (или склоны поднимают до нижнего сармата включительно. Тортонский возраст первых определяется И. Швагровским (16) по найденной в риолитовых туфах фауне рода *Ostrea* и по комплексу микрофауны. Для верхнего горизонта кислых эффузивов сарматский возраст устанавливается также по найденной непосредственно в туфах фауне (5, 6, 10, 11, 13, 17). Они, как это выяснилось в последние годы, распространены в восточной Словакии относительно широко. Из анализа многочисленной литературы нам удалось заметить, что гранатовые риолиты (или риодациты) и их туфы приурочены только к верхнему горизонту, т. е. нижнесарматскому. Правда, Ф. Чех (4) отмечает, что в районе с. Лесного, к северо-западу от г. Михаловцев, среди осадочных пород, которые он по аналогии с районом Нижнего Грушова относит к тортону, имеется два потока гранатовых риолитов. Но, во-первых, эти риолиты могут оказаться межпластовыми интрузиями и более молодого возраста; во-вторых, автор свидетельствует, что над этими образованиями залегают пестрые глины с пресноводной фауной и множеством растительных остатков, которые уже отнесены им к туфитовому сармату (по-видимому, по понятию в нашем понимании) и риолиты, таким образом, могут оказаться нижнесарматскими.

Породы из Мерника и Вранова, определяемые Я. Шалатом (9) как риолитовые и дацитовые туффиты с гранатом, должны соответствовать тем образованиям, которые Б. Лешко (8) помещает в верхний тортон, но с оговоркой, что для них даже более вероятен нижнесарматский возраст.

На геологической карте восточной Словакии, составленной в 1955 г. Б. Лешко, Я. Сенешем и И. Швагровским, ряд небольших массивов и выходов риолитов, их туфов и туффитов в районе Михаловцев и к западу от них у с. Винного, на северных склонах массива Попричного (по соседству с Михаловским), в Прешовском массиве и др., отнесены к нижнесарматскому возрасту, т. е. они объединяют воедино гранатовые породы южных предгорий Вигорлата и северных склонов Попричного. Гранатовые риолиты с запа-

ых склонов Вигорлата описаны также В. Журеком (²⁰), который без всяких оговорок относит их к нижнесарматским образованиям.

В коллекции В. С. Соболева, собранной в 1956 г., имеются образцы липаритов, в том числе и гранатовых, из района Михаловцев и к северо-западу от них, т. е. из тех же пунктов, которые на геологической карте Б. Лешко и др. фигурируют как нижнесарматские. По своим минералогическим особенностям породы этих месторождений и района Перечина почти совершенно подобны. Среди вкрапленников выделяются полевые шпаты, кварц, черный биотит и кристаллы граната (0,5—1 мм).

Основная масса стекловатая в породах Словакии и несколько лучше раскристаллизована в наших. Химический анализ гранатов из липаритов Перечинского района имеется у В. С. Соболева и др. (¹), а из района с. Лесного — у Б. Зорковского (¹⁹). В результате получены следующие соотношения компонентов (в %):

	Район Перечина	Район Лесного
Альмандин	70,70	78,50
Пироп	7,70	6,20
Кальциевые компоненты	18,30	14,50
Спессартин	3,30	0,80

Тот и другой гранаты соответствуют альмандину, но в обоих случаях наблюдается повышенное содержание кальциевых компонентов (андрадит-гроссуляра), что, как отмечают В. С. Соболев и др. (¹), связано, по-видимому, непосредственно с особенностями генезиса.

Судя по петрографическому описанию В. Гано и др. (⁷), гранатовые туфы с. Бенятина практически ничем не отличаются от таковых в районе сс. Новоселицы и Борочево.

Таким образом, в приведенном анализе для нас очень важными являются два момента: 1) то, что гранатовые породы предгорной полосы и северных склонов массива Попричный в восточной Словакии (а следовательно и перечинские) по ряду петрографо-минералогических и петрохимических особенностей идентичны и 2) то, что возрастной диапазон от палеогена до паннона, в который попадают гранатовые породы на нашей территории, сужается до пределов тортон — нижний сармат, причем часть словацких геологов помещают их в тортон с той оговоркой, что они могут являться и более молодыми, другие вне всякого для себя сомнения относят их на основании фаунистических находок к нижнему сармату.

Не исключено, что кислые породы района Перечина могут быть одно-возрастными с нижнесарматскими; липаритами Береговского холмогорья.

Отметим, кстати, взгляд И. Ф. Трусовой (³), которая ошибочно параллелизовала вообще все кислые породы, встречающиеся в пределах Выгорлат-Гутинской вулканической гряды (преимущественно в междуречье Боршавы и Тиссы) с береговскими липаритами. В дальнейшем было установлено, что это совершенно разные образования, и если последние относятся по возрасту к нижнему сармату, то липариты и дациты вулканической гряды тяготеют к верхам паннона, т. е. где-то близки к границе между гутинской и бужорской свитами (²). В период исследований И. Ф. Трусовой (1947—1949 гг.) никаких доказательств сарматского возраста липарито-дацитовых интрузий в Перечинском районе еще не было. Последние появляются, по мере детализации этого вопроса, в Восточной Словакии, и нам кажется, что попытка Я. Славика (¹²) произвести определение возраста туфов с. Бенятина, опираясь на представления И. Ф. Трусовой, не совсем удачна. Еще и сейчас мы можем говорить только о тортон-нижнесарматском (а вероятнее о последнем) возрасте описываемых пород, хотя и это на данном этапе изучения пред-

ставляется чрезвычайно важным и позволяет предполагать более широкое распространение продуктов данной фазы вулканизма в других частях Восточных Карпат-Гутинской гряды.

Институт геологии полезных ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
2 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Соболев, С. М. Спитковская, Р. Я. Эпштейн, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 9 (1955). ² В. С. Соболев, В. П. Костюк и др., Петрография неогеновых вулканических и гипабиссальных пород Советских Карпат, Киев, 1955. ³ И. Ф. Трусова, Тр. МГРИ им. С. Орджоникидзе, 26 (1954). ⁴ F. Cech, Geologické práce, 7, Bratislava, 1956. ⁵ J. Cašparik, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 5, 1—4 (1954). ⁶ J. Gašparik, Geologické Práce, 4, Bratislava, 1955. ⁷ V. Hano, J. Seneš, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., a umeni, 3, 3—4 (1953). ⁸ B. Leško, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 6, 1—2 (1955). ⁹ J. Salat, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 6, 1—2 (1955). ¹⁰ J. Seneš, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 5, 1—4 (1954). ¹¹ J. Seneš, Geologické Práce, 4, Bratislava, 1955. ¹² J. Slávik, Geologické Práce, 8, Bratislava, 1956. ¹³ J. Švagrovský, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 4, 3—4 (1953). ¹⁴ J. Švagrovský, Geologické Práce, 37, Bratislava, 1954. ¹⁵ J. Švagrovský, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 5, 1—4 (1954). ¹⁶ J. Švagrovský, Geologické Práce, 4, Bratislava, 1955. ¹⁷ J. Švagrovský, Geologické Práce, 9, Bratislava, 1956. ¹⁸ B. Zorkovský, Sborník Slovenskej Vysokej Školy Technickej v Bratislave, 1950. ¹⁹ B. Zorkovský, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 4, 3—4 (1953). ²⁰ V. Žurek, Geol. Sborn. Slovensk. Akad. Vied., 5, 1—4 (1954).

А. П. ЛИСИЦЫН

О ТИПАХ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ ЛЬДОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 IV 1957)

Осадочные толщи, образовавшиеся в результате перекрещивания процессов нормальной морской седиментации и переноса осадочного материала с берегов льдами, обычно называют марино-гляциальными (¹⁻³). Первоначально под этим термином понимали всякие морские осадки, в большей или меньшей степени состоящие из материала, перенесенного дрейфующими льдами или айсбергами. Многочисленные новые исследования, полученные при изучении современного осадкообразования в морях СССР, и особенно исследования Института океанологии АН СССР в дальневосточных морях и в водах Антарктики, дают возможность отказаться от этого неудачного термина, и разделить осадки, ранее объединявшиеся в эту группу, по крайней мере на три самостоятельных типа: морские ледовые отложения, морские айсберговые отложения и подводные морены. Каждый из указанных генетических типов осадков достаточно четко выделяется по ряду признаков.

Генезис этих осадков предопределяет их концентрацию, ширину ареала распространения, механический и петрографический составы, а также некоторые другие свойства.

Морские ледовые отложения связаны с деятельностью морских льдов, а в некоторых случаях (например, на мелководьях северных морей СССР) также со значительным выносом в открытое море речных льдов. Эти отложения весьма широко распространены не только в морях холодной зоны, но и в умеренном и теплом поясах, вплоть до северных частей Черного и Каспийского морей. Ареал распространения современных морских ледовых отложений приблизительно соответствует области распространения пловучих льдов. Северная половина Японского, Охотского и Берингова морей, Северного Ледовитого океана, а также большие площади Антарктических морей покрываются льдами, которые находят отражение на дне в виде ледовых осадков. Суммарная площадь их распространения исчисляется десятками миллионов квадратных километров. Льды захватывают каменный материал с берегов при отрыве берегового припая, а также при образовании донного льда. Перемещаясь под действием течений и ветров, они постепенно рассеивают заключенный в них каменный груз, который падает на дно. Некоторые авторы считают, что при захвате осадочного материала главную роль играет напознание льдов на берега во время сжатий, а также выпихивание осадков нижними частями льдин (⁴). Количество вмержшего в лед тонкого осадочного материала — илов, алевритов, песков — обычно оказывается сравнительно небольшим. Наиболее четко проявляется перенос материала размерности гравия, гальки и валунов. Льды несут каменный материал в основном под водой, и потому процесс транспортировки идет незаметно; лишь изредка при торошении отмечается появление «грязных» льдов. Грузоподъемность 1 м³ льда достигает 100—300 кг.

Распространение морских ледовых отложений в современных осадках обычно не связано с фациями — каменный материал наблюдается в самых

разнообразных типах осадков от береговой линии вплоть до центральных частей водоемов в пределах зоны распространения льдов. Нам удавалось получать пробы каменного материала ледового разноса с глубин до

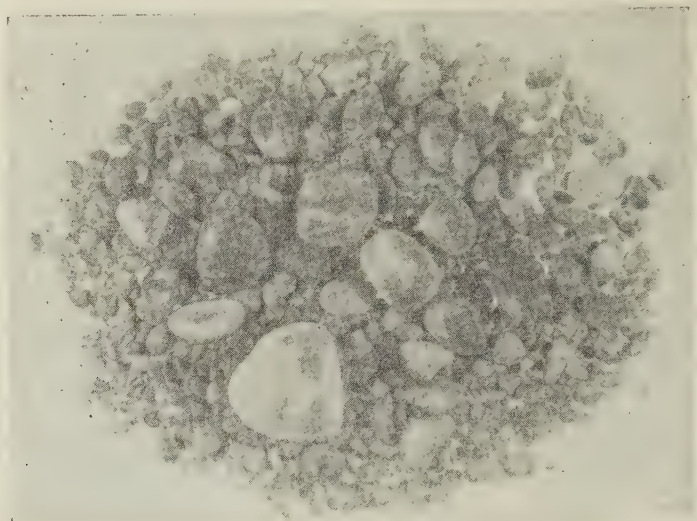


Рис. 1. Каменный материал, перенесенный льдами со дна Берингова моря. Глубина 3097 м

6—8 тыс. м. Концентрация каменных обломков в 1 м³ осадка обычно уменьшается от берегов в сторону открытого моря и на конкретных участках мор

Таблица 1

Гранулометрический состав и M_d^* морских ледовых осадков Берингова моря и северо-западной части Тихого океана

Размер частиц, мм	Гранулометрический состав				
	Берингово море			Тихий океан	
	число анализов	среднее содер- жание, %	M_d^* , %	число анализов	среднее содер- жание, %
>50	102	4,72	0,90	21	1,19
50—25	103	9,02	2,97	21	8,67
25—10	105	28,10	29,70	21	35,71
10—5	105	22,12	37,62	21	18,65
5—2,5	105	16,09	19,80	21	6,34
2,5—1	105	15,00	8,91	21	3,26

* M_d — медианный диаметр.

ского дна зависит от соотношения между скоростью поступления каменных обломков и разбавляющего их тонкого осадочного материала. По нашим наблюдениям, в дальневосточных морях концентрация каменного материала колеблется от 0,5—1 кг/м³ и ниже до 1000—1200 кг/м³. Прибрежное происхождение каменного материала, переносимого льдами, накладывает характерный отпечаток на его свойства. Как показывают обширные новые материалы, вопреки распространенному мнению, каменный материал, перенесенный льдами, обычно хорошо окатан (рис. 1). Средняя окатанность ледовых осадков Охотского моря по пятибалльной шкале⁽⁵⁾ на основании 10 тыс. анализов оказалась равной 2,91, обычные пределы колебаний от 2,5 до 4 и выше

аналогичная величина для Берингова моря на основании 15 тыс. анализов составляет 3,0—3,5, а для северо-западной части Тихого океана 2,90. Снижение окатанности морских ледовых осадков сравнительно с чистым пляжевым материалом обусловлено захватом неокатанного материала осыпей каменных потоков, достигающих уреза воды.

Весьма характерным является гранулометрический состав каменного материала (табл. 1).

Из табл. 1 видно преобладание материала от 5 до 25 мм; M_d в 70% случаев находится в пределах от 5 до 25 мм.

При транспортировке морскими льдами в слабой форме проявляется механическая дифференциация. Наиболее крупный каменный материал сгущается ближе к берегам, а в центральные части водоемов чаще всего проникает гравий. Это правило имеет лишь общее значение—в связи с конкретными особенностями распределения материала можно найти много исключений. Сортировка каменного материала, перенесенного льдами, довольно высокая, почти такая же, как у пляжевого материала. Коэффициент сортировки (S_0) колеблется чаще всего в пределах от 1 до 2 (по данным 150 анализов, Берингово море):

S_0	1—1,5	1,5—2	2—2,5	2,5—3	3—4	> 4
Частота встречаемости, %	20,79	43,66	27,72	2,97	3,96	0,99

Петрографический состав ледовых отложений тесно связан с составом каменного материала береговой зоны. Изучение петрографии нескольких десятков тысяч каменных обломков со дна дальневосточных морей и из Тихого океана показало, что основные очаги поступления этого материала располагаются близ берегов. Детальное петрографическое картирование дает возможность не только устанавливать участки прибрежной зоны, представляющие в осадки те или иные породы, но также выяснить конкретные пути миграции этих пород в осадки. Главные пути миграции отражают основные направления дрейфа льдов на поверхности за многолетний период. Пути миграции могут быть прослежены в Охотском и Беринговом морях для однолетних льдов на расстоянии до 500—1000 км. В области распространения многолетних паковых льдов дальность переноса еще больше, она соответствует зоне их распространения. Косвенные данные позволяют предполагать, что в ряде случаев каменный материал, захваченный льдами близ устья Лены и Енисея, переносится в центральные части Арктического бассейна и, возможно, пересекает его. Концентрация каменного материала в осадках позволяет судить о границах распространения льдов, а по составу каменных обломков на достаточно больших площадях дна можно выявлять конкретные пути перемещения ледовых полей на поверхности.

Фауна среди ледового материала встречается крайне редко, что связано с безжизненностью литорали и сублиторали в областях с тяжелыми ледовыми условиями. На поверхности галек, перенесенных льдом, нередко можно найти штриховку, похожую на ледниковую. Она образуется при захвате каменного материала в береговой зоне. Содержание CaCO_3 в заполняющем материале незначительно; SiO_2 аут—много, в основном за счет диатомовых. Границы распространения ледовых осадков постепенные.

Морские айсберговые отложения связаны с дрейфом ледяных гор, которые и перемещаются нередко на огромные расстояния. Особенно крупные ледяные горы образуются в настоящее время в Антарктике, где сплошное кольцо айсберговых отложений опоясывает материк до 45—50° ю. ш. Заполнение айсбергов каменным материалом происходит в ледниках. Чем большие площади питают ледник и чем разнообразнее горные породы в области его распространения, тем обычно более разнообразен петрографический состав айсберговых осадков на морском дне.

Концентрация каменного материала, перенесенного айсбергами, может быть весьма высокой, что отмечалось и в Антарктике и в Сев. Атлантике

(6,7). Механический состав, окатанность, петрографический состав айсбергового материала, по данным Морской антарктической экспедиции АН СССР существенно отличается от соответствующих показателей для ледового материала. Айсберги способны переносить гигантские валуны, но чаще они переносят дробленые обломки размерностью от валунов до дресвы. Спектр гранулометрического состава таких осадков значительно шире ледовых в связи с присутствием большого количества тонких фракций и дресвы. В связи с высоким содержанием ледниковой илесто-каменной «муки» коэффициент сортировки очень низкий — от 7 до 20 (с учетом мелких фракций) (8). Поскольку тонкий материал образуется за счет измельчения крупного, для всех фракций этих осадков типичен сходный минералогический комплекс. Айсберговый материал близок к моренному. Для него типичны остроугольные или слегка выравненные по углам обломки с неровной, иногда исстрихованной поверхностью. Петрографический состав отвечает области питания ледника, обычно менее разнообразен, чем ледового материала. Если для ледовых осадков основными типами являются гравийные и галечные в виде примеси к терригенным или кремнистым осадкам, то айсберговые отложения охватывают всю гамму фракций от валунов до тонких пелитовых и встречаются как в чистом виде, так (по мере удаления от ледников) и в виде примеси к другим типам осадков. В заполняющем материале чистых айсберговых каменистых осадков CaCO_3 практически отсутствует; SiO_2 аут — много, за счет диатомовых водорослей. Границы перехода к другим типам осадков постепенные, концентрация айсбергового материала падает очень плавно.

Подводные морены образуются или в субаэральных условиях и затем погружаются под уровень моря (погруженные морены), или непосредственно на морском дне близ окончания крупных ледников. Морфологически они выделяются обычно четко — это типичные морены, близкие к моренам суши. Чаще всего в современных осадках обнаруживаются конечные морены, тяготеющие к фиордам, трогообразным долинам и другим формам ледникового рельефа на берегах. Нередко они связаны с отступанием ледников, сохранившихся и в настоящее время. Очень характерные древние подводные морены обнаружены в северной части Берингова моря близ фиордов б. Провидения, зал. Креста. Современные подводные морены найдены на шельфе Восточной Антарктики; особенно широко распространены они в море Дейвиса.

Подводные морены характеризуются очень высокими концентрациями каменного материала, локальностью распространения, резкими границами приуроченность к ледникам или к типовым формам ледникового рельефа, свидетельствующим об оледенении в прошлом, грубым гранулометрическим составом, относительно однообразным петрографическим комплексом и угловатостью обломков. Примесь типичного морского материала к моренному обычно незначительна, в заполняющем материале CaCO_3 и SiO_2 аут очень мало. Распространение подводных морен обычно ограничено шельфом, но в Антарктике иногда они достигают и материкового склона. В отличие от них айсберговые и ледовые отложения имеют очень обширный ареал распространения. Между ледовыми, айсберговыми и моренными осадками существуют также постепенные переходы, в ряде мест они накапливаются совместно.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
13 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Murray, E. Philipp, Deutsche Tiefsee-Expedition, 10 (1908). ² E. Philipp, Deutsche Südpolar Expedition, 2, H. 6 (1910). ³ H. N. Peary, Roy. Soc. Edinburgh. Trans., 49, part 3, № 10 (1913). ⁴ У. Х. Твенхофел, Учение об образовании осадков, 1936. ⁵ А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 5 (1951). ⁶ J. L. Hough, J. Geol., 58, № 3 (1950). ⁷ M. Bramlette, W. Bradley, US Geol. Surv. Prof. Pap., 196—A (1948). ⁸ H. C. Stetson, J. E. Upson, J. Sedim. Petrol., 7, № 1 (1937).

Е. К. МАРХИНИН

К ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ВУЛКАНИЗМА НА КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВАХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 10 IV 1957)

Одним из наиболее благоприятных объектов для изучения развития вулканизма и связанных с ним явлений на островах Большой Курильской гряды является о. Кунашир, где из-под образований четвертичных вулканов обнажаются породы третичного фундамента, имеются выходы гранодиоритов, рудные месторождения, действующие вулканы и многочисленные проявления современных гидротерм.

Нами на этом острове по геологическим взаимоотношениям и морфологическим признакам устанавливается следующая схема последовательности магматогенных образований:

1. Вулканогенные образования пестрые по составу (от андезитов до липарито-дацитов), детально не расчлененные... (нижний-средний миоцен?).
2. Интрузии гранодиоритов и кварцевых диоритов... (верхний миоцен?).
3. Жильная серия пород (верхний миоцен?).
- А. Дайки липарита.
- Б. Жилы и дайки пород из группы андезита-базальта.
- В. Кварцево-сульфидные жилы.
4. Туфоконгломераты и туфопесчаник основного состава... (плиоцен?).
5. Экструзии липарито-дацита (плиоцен-четвертичное время).
6. Покровы, мезы и нейки андезитов и андезито-базальтов (четвертичное время).
7. Образования ныне действующих вулканических центров: базальты, андезито-базальты, андезиты, андезито-дациты и дациты (четвертичное время).

1. Вулканогенные образования пестрые, по составу детально не расчлененные. Эти образования широко распространены в средней и северо-западной части о. Кунашир, а также на о-вах Уруп и Итуруп. Они представлены андезитами, андезито-дацитами, дацитами и липарито-дацитами, имеющими обычно палеотипный облик. Во многих случаях эффузивные породы и их туфы очень сильно дислоцированы и изменены: хлоритизированы, каолинизированы и т. п. Толща прорывается интрузиями гранодиоритов — кварцевых диоритов и многочисленными дайками палеотипных андезитов и андезито-базальтов. Она заслуживает большого внимания, как вмещающая сульфидное оруденение, генетически, вероятно, связанное с гранитоидными интрузиями. При дальнейшем изучении может оказаться, что она не представляет собой единого комплекса и должна быть расчленена. Возможно, что только нижние горизонты этой толщи прорываются интрузиями гранодиоритов и кварцевых диоритов, а часть образований является их эффузивными аналогами или даже их перекрывает. Мощность толщи не менее нескольких сот метров. Возраст принимается нами условно за ниже-(и средние-?)миоценовый по аналогии с так называемой серией Мисака, относящейся к нижнему миоцену

и широко распространенной в Центральной и Северо-Восточной Японии. Основанием для этого являются: 1) территориальная и генетическая близость районов распространения; 2) сходный состав — серия Мисака состоит из андезитов, их туфов, туфобрекчий и осложнена дайками и интрузивными залежами долеритов; 3) обе толщи местами метаморфизованы интрузиями кварцевых диоритов; 4) обе толщи интенсивно дислоцированы позднейшими тектоническими движениями; 5) обе толщи являются основанием молодых конусов линейно расположенных вулканов.

2. Интрузии гранодиоритов и кварцевых диоритов. Интрузии гранодиоритов — кварцевых диоритов известны на ряде островов Большой Курильской гряды, в том числе на о-вах Парамушир, Уруп, Кунашир. На Кунашире выходы их наблюдались нами в трех пунктах: на Охотском побережье в северо-западной части острова, на берегу пролива Екатерины, и на Тихоокеанском побережье в юго-восточной части острова. Площади, занятые ими, невелики, но гранодиориты во всех случаях уходят в море, поэтому действительные размеры их тел неясны. Наиболее крупным телом является массив, протягивающийся вдоль берега Охотского моря от р. Золотой до м. Прасолова. Контакты гранодиоритов с вмещающими породами обычно крутые, почти вертикальные. Изменение вмещающих пород близ контакта сказывается в окварцевании, альбитизации, хлоритизации. Гранодиориты имеют несвежий вид: полевые шпаты пелицитизированы, темноцветный минерал замещен хлоритом. Частое развитие таких структур, как гранит-порфировая и микроаплитовая, говорит в пользу гипабиссального происхождения этих тел. Возраст гранодиоритов и кварцевых диоритов принимается нами условно за верхнемиоценовый на следующих основаниях: 1) на о. Уруп Немото⁽³⁾ наблюдал перекрытие Курильских гранитоидов отложениями неогена, детальнее не определенными; 2) в Северной и Центральной Японии кварцевые диориты, прорывающие сильно дислоцированные вулканогенные образования (Серия Мисака) и являющиеся основанием современных вулканов, имеют верхнемиоценовый возраст. Учитывая территориальную и генетическую близость районов естественно проводить аналогию.

3. Жильная серия пород. А. Дайки липарита. Дайки липарита наблюдались нами на северо-западном побережье о. Кунашир в районе м. Прасолова. Они приурочены к массиву гранодиоритов. Мощность этих даек различна — от 0,5 до 12 м. Они моложе массива гранодиоритов, так как его секут, но они предшествовали образованию жильной серии андезитов и андезито-базальтов. Для большинства из них характерно крутое до вертикального падение и северо-западное простирание. Некоторые дайки липарита позднейшими тектоническими движениями пережаты. Другие — разорваны сдвигами.

Б. Жилы и дайки палеотипных пород из группы андезита и базальта. Эти жильные породы распространены очень широко. Их нижняя стратиграфическая граница определяется тем, что они пересекают дайки липарита, а верхняя тем, что они сами пересекаются кварцево-сульфидными жилами. Обратных взаимоотношений мы не наблюдали. Однако возможно, что этими нашими наблюдениями, сделанными на северо-западном побережье о. Кунашир, в районе м. Прасолова, устанавливается возраст только определенной группы даек основных пород. Мощность жил и даек самая разнообразная — от нескольких сантиметров до многих метров. Простирания их различны, но преимущественно северо-западные с азимутами в 330—310°. Углы падения крутые.

В. Кварцевые и сульфидно-кварцевые жилы. Хотя кварцевые и сульфидно-кварцевые жилы не являются образованиями магматическими, а представляют собой уже продукт гидротермальной деятельности, формирование их знаменуют собой определенный этап в развитии магнетического процесса и помещение их в нашу общую схему развития вулканизма не лишено оснований. Сульфидно-кварцевые жилы наблюда-

ишь нами на о. Кунашир в толще палеотипных липарито-дацитов восточнее п. Докучаева. Мощность их здесь не превышает 10 см. Простираание северо-западное. Падение крутое (70° — 80°) как на юго-запад, так и на северо-восток. Существенно кварцевые жилы (разрабатывавшиеся японцами на зото), мощностью до 30—40 см, секут массив гранодиоритов, дайки липарита палеотипного андезито-базальта в районе м. Прасолова. Верхняя граница их возраста остается неопределенной.

Замечательно, что для всей серии жильных пород характерны северо-западные простираания, в то время как основным тектоническим направлением на островах является северо-восточное. Отсюда следует, что в период образования жильной серии трещины северо-восточного простираания были закрыты для магматических расплавов и гидротермальных растворов. Этот факт нуждается в объяснении.

4. Туфоконгломераты и туфопесчаники основного состава. Туфоконгломераты и туфопесчаники основного состава, содержащие неогеновую фауну, известны на ряде островов Большой Курильской гряды. Нередко они включают прослои основных эффузивов. На п. Уруп Немото⁽³⁾ наблюдал залегание туфопесчаников и туфоконгломератов, содержащих неогеновую фауну, на размытой поверхности гранодиоритов. Толща эта в нижних слоях содержит гальку гранодиоритов, петрографически аналогичных породам того массива, на котором она залегает. Нами в разрез туфогенно-осадочных образований предположительно плиоценового возраста (фауна найдена не была) изучался на Тихоокеанском побережье о. Кунашир в районе пос. Горячий Пляж. В нижней части он представлен песчанитовыми и алевроитовыми туфопесчаниками светло-серой и коричневатой окраски, выше которых залегает толща грубых туфоконгломератов, представляющих собой глыбы андезито-базальта, сцементированные туфопесчаниками.

Залегание рассматриваемых пород повсюду на островах, как правило, спокойное. Углы падения небольшие. Мощности в отдельных разрезах достигают многих сотен метров.

5. Экструзии липарито-дацита. Нижняя граница возраста экструзий липарито-дацитового состава определяется тем, что у пос. Горячий Пляж такая экструзия прорывает вулканогенно-осадочные, условно плиоценовые отложения. Верхняя граница возраста неясна. Абсолютная отметка экструзии м. Горячего 49 м. Выходы липарито-дацитов занимают площадь порядка 10 000 м², однако точные размеры экструзии неизвестны, так как большая часть границ скрыта морем. В краевых частях экструзии встречены ксенолиты туфогенного песчаника. В экструзии наблюдаются линии течения, которые располагаются параллельно контактам ее с вмещающими породами.

Выходы молодых липарито-дацитовых пород, вероятно характера экструзий, наблюдались нами у м. Рифы и по течению р. Тюрина.

6. Покровы, мезы и некки андезитов и андезито-базальтов. Мы объединяем в этой группе лавы, формирующие склоны потухших вулканов, таких, например, как в. Руруй на о. Кунашир, лавы плато и древних потоков, подобных тем, которые слагают Южно-Курильский мыс, и лавы, образующие нередко «шпили» и «пальцы» на берегах островов и представляющие собой зачастую вскрытые эрозией жерловины вулканов. Все эти образования близки по возрасту между собой и, вероятно, с древними лавовыми потоками, обнажающимися в основаниях действующих вулканов, например в. Тятя и в. Менделеева на о. Кунашир. Потоки эти нередко имеют периклинальное залегание.

7. Образования ныне действующих вулканических центров: базальты, андезито-базальты, андезиты, андезито-дациты и дациты. В истории действующих вулканов Курильских о-вов, в частности у вв. Головина, Менделеева и Тятя на острове Кунашир, могут быть выделены три главных пе-

риода: первый — период формирования нижних лавовых комплексов, второй — период формирования средних, преимущественно туфогенных осадочных толщ (например, Головинской свиты), третий — период формирования современных (выраженных в рельефе) вулканических построек. Второй период был периодом подводных извержений. Образование высокогорных морских террас происходило параллельно с накоплением и переотложением туфогенного материала. Современные вулканические постройки нередко покоятся на поверхностях морских террас.

В истории формирования современных вулканических построек важнейшим эпизодом явилось образование кальдер. Оно знаменовало уменьшение активности вулканов. Посткальдерный период деятельности многих Курильских вулканов характеризуется образованием кислых экструзий. Иногда они образуют пробки в кратерах небольших внутренних конусов. С этими кислыми экструзиями нередко связана современная сольфатарная деятельность и образование серных месторождений. У более основных в составе вулканов (например, в. Тятя на о. Кунашир) в посткальдерный период образовались слоистые внутренние конусы. Какой-либо простой схемы изменения состава продуктов извержений во времени у Курильских вулканов наметить невозможно. Наоборот, разные вулканы, даже в пределах одного острова в одно время извергали разные лавы (например, вв. Головинина и Менделеева — дациты, в. Тятя — базальты). Однако особенности химического и минерального состава всех лав говорят об их теснейшем генетическом родстве, несмотря на их значительное разнообразие. Все они являются типичными представителями щелочноземельной магмы и отличаются крайней известковистостью.

Судя по резкому угловому несогласию между отдельными группами описанных выше вулканогенных образований, своеобразию тектоники в каждой из таких групп, большей или меньшей «палеотипности» изверженных пород, мы в развитии вулканизма на островах Большой Курильской гряды выделяем три цикла, точные возрастные границы которых, однако, неясны. Первый (миоценовый?), — приведший к образованию пестрой вулканогенной толщи, гранодиоритовых интрузий и жильной серии пород; второй (плистоценовый?), в результате которого образовались слоистые туфопесчаники, туфоконгломераты, содержащие в некоторых разрезах неогеновую фауну и переслаивающиеся с основными эффузивами; третий (четвертичный), — выразившийся в деятельности четвертичных потухших и ныне активных вулканов.

Лаборатория вулканологии
Академии наук СССР

Поступило
1 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Geology and Mineral Resources of Japan, ed. Tsukasa Murakoshi, Katsumi Hashimoto, Kawasaki-shi, 1956. ² T. Kato, T. Jamaguti, J. Ogawa, T. Josida, Japan J. Geol. and Geogr., 17, № 3—4 (1940). ³ T. Nemoto, J. Geol. Soc. Japan, 43, № 50 (1936).

С. В. СЕМИХАТОВА, Л. М. ЕЛИНА и И. И. ДАЛМАТСКАЯ
ОТЛОЖЕНИЯ БАШКИРСКОГО ЯРУСА В МЕЛЕКЕСЕ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 14 III 1957)

Осадки башкирского яруса в Мелекесе* налегают со стратиграфическим несогласием на породы протвинского горизонта; наличие перерыва в осадконакоплении на этой границе отражено в развитии известняковых конгломератов и в сильной вторичной измененности пород верхней части протвинского горизонта.

Мощность башкирского яруса равна 45 м. Литологически он представлен в основном известняками и подразделен на два горизонта местного значения, из которых нижний является, видимо, аналогом молотовского горизонта, а верхний — подверейского горизонта башкирского яруса; определенные местные отличия в фауне фораминифер затрудняют отождествление этих подразделений с названными горизонтами.

Нижний горизонт башкирского яруса имеет 26 м мощности и сложен светло-серыми и белыми известняками, среди которых различаются органично-детритусовые, обломочные и в виде единичных прослоев — микрозернистые и оолитовые. Известняки сильно перекристаллизованы, неравномерно стилолитизированы, значительно окремнены и содержат в отдельных прослоях включения кремня и многочисленные натёки, примазки и тонкие неправильные прослойки серой, зеленоватой, иногда ярко-зеленой глины.

По составу фауны среди известняков преобладают криноидно-фораминиферовые, реже встречаются брахиоподовые и содержащие остатки других групп организмов.

Из фораминифер породы содержат многочисленные архедискусы, климакаммины, *Pseudostaffella antiqua* (Dutk.), *Bradyina cribrostomata* Raus. et Reittl., *Millerella* aff. *umbilicata* Kir., *Eostaffella postmosquensis* Kir. и др. Частое нахождение климакаммин и бредийн позволяет предполагать (при отсутствии более молодых, подверейских форм), что эти отложения соответствуют молотовскому горизонту; но в них не наблюдается частого присутствия псевдоштаффеля, которые в молотовском горизонте образуют, как правило, основной фон в фауне фораминифер; здесь же лишь изредка встречается одна *Pseudostaffella antiqua*. С другой стороны, наличие многочисленных архедискусов (*Archaediscus timanicus* Reittl., *A. postrugosus* Reittl., *A. subbaschkiricus* Reittl., *A. subbaschkiricus* var. *grandis* Reittl., *A. karreriformis* Reittl. и др.) придает этому комплексу некоторое сходство с комплексом фораминифер краснополянского горизонта, для которого обычно массовое развитие архедискусов. Но отнести этот комплекс к краснополянскому времени не позволяет присутствие в нем *Pseudostaffella antiqua*. Все эти местные особенности затрудняют сопоставление данного комплекса с известными до сих пор ком-

* Фораминиферы обрабатывала И. И. Далматская, брахиоподы С. В. Семихатова; литологическое описание пород вела Л. М. Елина.

плексами фораминифер башкирского яруса. Все же, по-видимому, его следует приравнивать к комплексу молотовского горизонта.

Верхняя часть башкирского яруса, мощностью 19 м, литологически подразделяется на две пачки. Нижняя из них складывается известняками очень сходными с только что описанными известняками нижней части яруса. Они желтоватые и белые, органогенно-детритусовые и обломочные, сильно измененные, перекристаллизованные и стилолитизированные, часто пористые, с примазками глин и прослоями микрозернистых известняков. Верхняя, небольшая по мощности, пачка представляет чередование органогенных и микрозернистых глинистых известняков, мергелей и глин; в основании этой пачки прослой глауконитового алевролита.

По фауне фораминифер верхняя часть башкирского яруса также разделяется на два подразделения, но граница между ними не совпадает с границей между описанными выше двумя литологическими пачками, а проходит внутри нижней из них. Эта граница отвечает смене двух разных комплексов фораминифер. Нижний из них содержит первых в данном разрезе *семиновеллы* — *миллерелл*, *шубертелл*, частых *эоштаффелл* и *архедискусов* вместе с *Ozawainella pararhomboidalis* Man.; здесь встречены *Bradyina cribrostomata* Raus. et Reith., *Eostaffella varvariensis* Brazhn. et Pot., *Eostaffella acuta* Grozd. et Leb., *Eost. exilis* Grozd. et Leb., *Seminovella elegantula* Raus., *Millerella umbilicata* Kir., *Schubertella* sp.; среди *архедискусов* здесь продолжают встречаться формы, отмеченные в нижележащих слоях, и появляется вновь *Archaediscus convexus* Grozd. et Leb.

Этот комплекс форм содержится в десятиметровом интервале разреза. Выше появляются первые в данном разрезе *профузулинееллы*, *альютовеллы* и *вереллы*. К типичным для этого второго комплекса формам относятся *Profusulinella primitiva* Sosn., *Pr. bona* Grozd. et Leb., *Verella* aff. *spicata* Dalm., *V. varsonolievae* Dalm.; кроме того, здесь встречены *Parastaffella* sp. (много), *P. moelleri* Ozawa, *Profusulinella parva* Lee et Chen., *Schubertella* ex gr. *obscura* Lee et Chen., *Aljutovella* aff. *elongata* Raus, и несколько видов *псевдоштаффелл* и *озавайнелл* (*Ozawainella* ex gr. *pararhomboidalis* Man. Oz. cf. *birinae* Raus. et Dalm., *Pseudostaffella paracompressa* Saf., *Ps. compressa* (Raus.) и др.).

Сравнение этих комплексов с теми, которые известны из отдельных горизонтов башкирского яруса других районов, показывает, что они обнаруживают определенное своеобразие. Первые *шубертеллы* появляются в Мелекессе одновременно с *Ozawainella pararhomboidalis*, которой они обычно предшествуют. *Профузулинееллы*, появляющиеся в изученных до сих пор районах Урала, Донецкого бассейна и Красной Поляны в одних слоях с первыми *шубертеллами* и раньше, чем *Ozawainella pararhomboidalis*, в Мелекессе встречены только в самом верху разреза башкирского яруса, вместе с первыми *альютовеллами* и *вереллами*.

Такие отклонения от порядка вертикального распределения видов и родов фораминифер и связанные с этим местные отличия в составе комплексов, характеризующих горизонты, несомненно указывают на особенности в условиях существования фауны в Мелекесском участке башкирских бассейнов или на своеобразие условий распространения фауны в этот участок.

Приведенные отличия в составе комплексов фауны затрудняют их сопоставление. Все же, по-видимому, самый верхний из охарактеризованных выше комплексов можно сопоставить — по первому появлению *альютовелл* и *верелл* — с верхней частью *подверейского* горизонта; комплекс, содержащий *Ozawainella pararhomboidalis*, первые *шубертеллы*, *семиновеллы* и *миллереллы*, отвечает, по нашему мнению, нижней части *подверейского* горизонта в его первоначальном понимании или недавно выделенному Г. Д. Киреевой горизонту с *Ozawainella pararhomboidalis*. Тот факт, что здесь впервые появляются *шубертеллы*, надо объяснять задержкой в их проникновении в данный участок бассейна. Комплекс, содержащий многочисленные *климакаммины*, *бредиины*, *архедискусы* вместе с *Pseudostaffella*

antiqua, отвечает; по-видимому, молотовскому горизонту.

Таким образом, в Мелекесе, видимо, присутствует только верхняя половина отложений башкирского яруса, а его нижние горизонты — краснокопальский и северокельтменский — здесь выпадают из разреза. При этом верхний горизонт яруса развит тут полностью, на что указывает наличие слоев с первыми алытовеллами и вереллами; следовательно, в Мелекесе не наблюдается перегиба между башкирскими и верейскими отложениями.

Приблизительно тот же стратиграфический объем имеют отложения башкирского яруса и в ближайшей к Мелекесу на правобережье Волги Ульяновской опорной скважине (Охотничья), но мощность их здесь всего 25 м; еще меньше их мощность дальше к западу — в Прудах (12 м). К востоку от Мелекеса, на Татарском своде, в Шугурове, башкирский ярус представлен, по-видимому, одним только молотовским горизонтом и имеет мощность всего 11 м. Эти соотношения отражают влияние существовавших, очевидно, в карбоне крупных поднятий, которые в современном тектоническом плане приблизительно отвечают Токмовскому своду и юго-восточной части Татарского свода. Полоса, лежащая к северу, западу и юго-западу от этого последнего, получившая от В. М. Познера название Камско-Кинельской впадины, представляла в нижнем карбоне область интенсивного погружения с накоплением мощных толщ осадков. В первую половину среднего карбона, в башкирский век, погружение этой полосы было слабее, но все еще превышало по интенсивности погружение соседних территорий. С наступлением московского века тенденция этой полосы к усиленному прогибанию ослабевает, и условия образования осадков на площади Волго-Уральской области в значительной степени выравниваются.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
14 III 1957

Ф. А. ЩЕРБАКОВ

НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРИБРЕЖНЫХ МОРСКИХ НАНОСАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 6 IV 1957)

Исследование минералогического состава прибрежных наносов вдоль берегов Анадырского залива (Берингово море), проведенное в лаборатории морских берегов Института океанологии АН СССР, позволило сделать некоторые выводы о распределении отдельных минералов в наносах. Одним из важных результатов этого исследования явилось обнаружение в прибрежных наносах концентраций тяжелых минералов, а также установление связи этих концентраций с участками берега, характеризующимися определенными чертами динамики.

Минералогическому анализу в иммерсионных жидкостях подвергалась фракция наносов 0,1—0,05 мм, взятых с определенных глубин (порядка 2—5 м). Это обеспечивает сравнимость результатов анализа, так как минералогический состав наносов меняется в зависимости от глубины и рельефа дна⁽²⁾. Пробы, взятые слишком близко к берегу, могут оказаться в зоне случайного естественного шлихования, происходящего на пляже. Состав преобладающей фракции наносов (главным образом 0,25—0,1 мм) принципиально от нее не отличается, но менее разнообразен.

Указанная выше фракция подвергалась разделению на тяжелую и легкую подфракции в бромформе (удельный вес 2,9). Под микроскопом исследовалась тяжелая фракция, обладающая наиболее разнообразным комплексом минералов. Во всем исследованном районе обнаружен единый комплекс минералов, содержащий в себе: 1) выветрелые и непрозрачные нерудные минералы, 2) рудные непрозрачные минералы, 3) пироксены, 4) роговую обманку коричневую, 5) роговую обманку зеленую, 6) эпидот, 7) циркон, 8) апатит, 9) гранат, 10) хлорит, 11) сфен, 12) рутил, 13) силлиманит, 14) цоизит, 15) ставролит, 16) лейкоксен, 17) биотит, 18) дистен. Наиболее распространенными минералами являются рудные, пироксены и роговые обманки, а в некоторых случаях и эпидот. Характерно отсутствие почти во всех образцах минералов метаморфических пород. В наносах содержание тяжелой фракции составляет от 9 до 20%, а в отдельных случаях до 48% (среднее содержание 14,5%). Единство минералогического комплекса, его состав и высокое содержание тяжелых минералов связаны, несомненно, с повсеместным развитием в этом районе эффузивных пород близкого состава (средних и основных).

Было найдено несколько участков берега с резко повышенным содержанием в наносах особо тяжелых минералов с удельным весом более 4 г/см³ циркона и рудных. При этом общее содержание тяжелой фракции в наносах зачастую не только не увеличивается, но даже уменьшается по сравнению с соседними участками. Концентрируются, таким образом, минералы высокого удельного веса за счет уменьшения содержания относительно более легких. Абсолютные значения содержания рудных минералов достигают 40—58%, а циркона 10—15%.

Накопление тяжелых минералов в прибрежных наносах нельзя объяснить локальной концентрацией их в зоне пляжа (естественное шлихование), так как образцы наносов взяты с глубин не менее 2 м. Породы берега, представляющие эффузивы, и связанные с ними четвертичные отложения не могут служить источником материала, богатого цирконом. Это подтверждает минералогический анализ некоторых образцов четвертичных отложений, который показал высокое содержание пироксенов и роговой обманки при очень малом содержании циркона.

Повышенное содержание тяжелых минералов наблюдается нами у различных аккумулятивных форм: косы Земля Гека (рис. 1), косы Русская Кошка (рис. 2), песыпи лагуны Уэлькаль и бара Меечкен (рис. 3). По

мнению А. С. Ионина, характерной чертой кос Земля Гека и Русская Кошка, а также пересыпи лагуны Уэлькаль является размыв их аккумулятивных

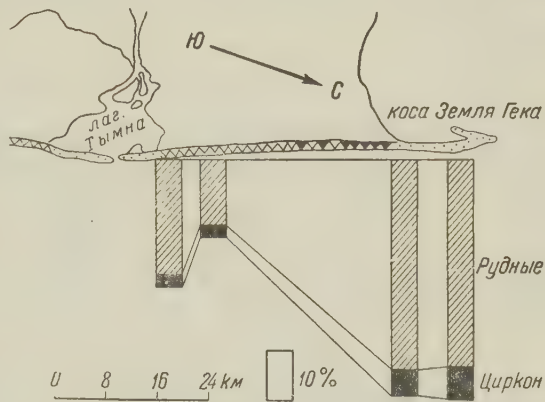


Рис. 1. Распределение рудных минералов и циркона в наносах вдоль косы Земля Гека и прилегающего участка берега

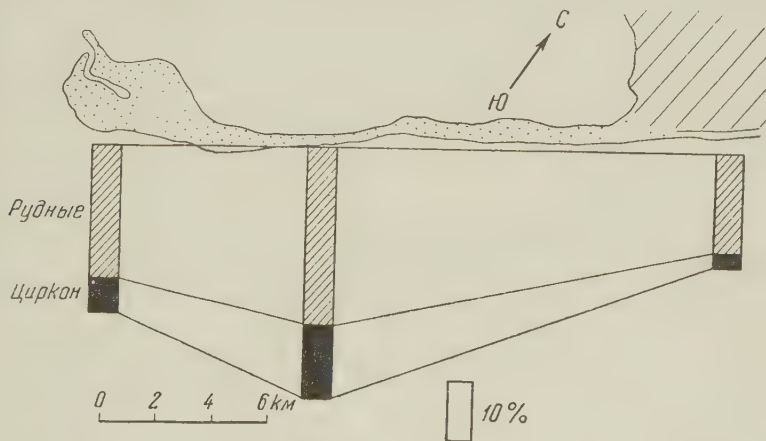


Рис. 2. Распределение рудных минералов и циркона в наносах вдоль косы Русская Кошка

д. Об этом говорят не только уступы размыва, но и значительно меньшая ширина их средних и прикорневых частей по сравнению с дистальными концами. Концентрации тяжелых минералов приурочены к размываемым аккумулятивным формам, что особенно четко проявляется у косы Русская Кошка (рис. 2). Здесь концентрация упомянутых тяжелых минералов приходится у средней, самой узкой и явно размываемой части косы, в то время как у дистальной и прикорневой частей количество их значительно ниже. Накопление особо тяжелых минералов на участках размыва аккумулятивных форм можно объяснить тем, что в первую очередь отсюда вымываются относительно легкие частицы; более же тяжелые накапливаются в наносах. Иными причинами объясняется концентрация особо тяжелых минералов в наносах бара Меечкен (рис. 3). Здесь повышение содержания рудных минералов и циркона отмечается на концах бара. В настоящее время оба конца

бара удлиняются и изогнуты в сторону суши. Они граничат с резким свалом глубин (10—20 м) и имеют много других признаков нарастающих ко... Как известно, вдольбереговое перемещение наносов происходит под дейс... вием волн и течений. При изгибе береговой линии от моря, крупные или т...

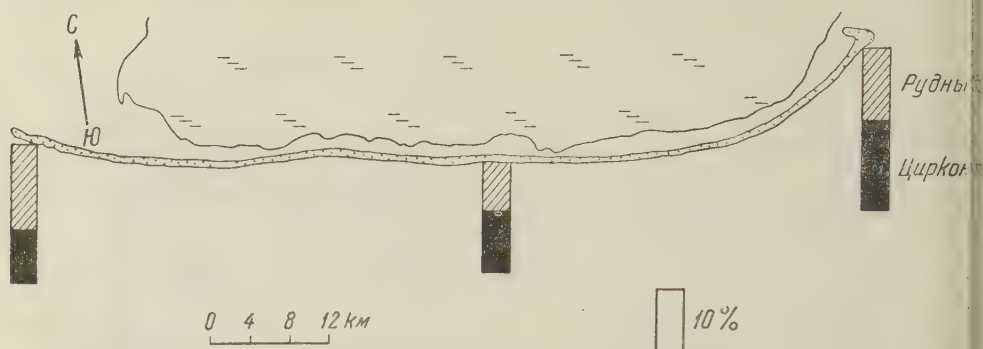


Рис. 3. Распределение рудных минералов и циркона в наносах вдоль бара Меечен

желые частицы, перемещаемые волнами, продолжают движение вдоль б... рега. Частицы же относительно менее крупные или более легкие подхв... тываются струей течения и, следуя по прежнему направлению, уносятся таким образом от берега на глубину. Происходит селекция материала по его гидравлической крупности. При этом, так же как и при размыве берега, более тяжелые частицы накапливаются в прибрежной зоне.

На основании изложенного можно сформулировать следующее общее положение: концентрация особо тяжелых минералов в прибрежных наносах происходит в тех местах, где возможны процессы селекции материала по гидравлической крупности, обусловленные определенными чертами динамики берега.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
2 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Зенкович, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 21, 133 (1957). ² Е. Н. Навесский, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 6, 99 (1951).

В. И. ЯРКИН

АНАЛОГИ КАНЕВСКОГО ЯРУСА УКРАИНЫ В РАЙОНАХ ОБЩЕГО СЫРТА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 25 III 1957)

Материалом для настоящего сообщения автору послужили сборы фауны моллюсков в районах, прилегающих к участку Оренбургской ж. д. между ст. ст. Озинки и Шипово, а также палеонтологические коллекции С. А. Жутеева, собранные в этих же местах.

Фауна моллюсков происходит из кварцитовидных песчаников, составляющих невыдержанные прослои в толще разнозернистых кварцевых песков, которые в исследованном районе трансгрессивно залегают на размытой поверхности опок сызранского яруса*.

Исходя из аналогии палеогеновых разрезов Поволжья и Общего Сырта С. С. Неуструев и А. Д. Архангельский⁽⁴⁾ пришли к выводу о принадлежности песчаных слоев района ст. Озинки саратовскому ярусу. Этому выводу не противоречили и те немногочисленные определения фауны моллюсков, которые были сделаны А. Д. Архангельским⁽⁴⁾.

В результате этих исследований в геологической литературе укрепились мнение о палеоценовом возрасте этих образований и тождественности содержащейся в них фауны комплексу ископаемых моллюсков саратовского яруса Поволжья.

В последние годы С. А. Жутеев^(8, 9) пришел к выводу о среднеэоценовом возрасте интересующих нас отложений. По его мнению, они являются фациальными аналогами песчано-глинистых отложений, развитых восточнее реки Урала (бассейн рр. Солянки и Уила, побережье оз. Челкар), в которых неоднократно отмечались находки среднеэоценовых нуммулитов⁽⁶⁻⁹⁾.

Различные взгляды на возраст песчаных отложений района ст. Озинки и Шипово, заставили заново пересмотреть определения фауны и моллюсков из этих слоев, сделанные А. Д. Архангельским.

В результате определений фауны моллюсков из кварцитовидных песчаников получен следующий фаунистический комплекс: *Nuculana* sp., *Nucula bowerbanki* Sow., *Phacoides uncinatus* Deff., *Ph. cf. giganteus* Desh., *Phacoides* sp., *Thyasira* ex gr. *brongniarti* Deff., *Tellina donacialis* Lamk., *T. pseudodonacialis* d'Orb., *T. hybrida* Desh., *T. cf. ovata* Sow., *Gari rude* Lamk., *G. (Psammocola) debilis* Desh. var. *uralicus* var. *nova*, *G. elegans* sp. *nova*, *Nemocardium* aff. *edwardsi* Desh., *N. edwardsi* Desh., *N. ex gr. semistratum* Desh., *Nemocardium* sp. *Crassatella thallavignesi* Desh., *Pitar suberycinoides* Desh., *P. ex gr. sulcataria* Desh., *P. aff. ambigua* Desh., *Arca* sp., *Pectunculus volgodonicus* Zub., *P. ex gr. pulvinata* Lamk., *Pteria media* Sow., *Chlamys armaschewskii* Zub., *Ostrea* ex gr. *Bellovacina* Lamk., *Ostrea* sp., *Modiola* sp., *Thracia edwardsi* Desh., *Lyonsia leonovi* Murom., *Panope intermedia* Sow., *Panope* sp., *Cyrtodaria* (?) *eocenica* sp. *nova*, *Corbula cf. galiculla* Desh., *Aporrhais sowerby* Mant. var. *korobkovi* Murom., *Natica* sp., *Pleurotoma* sp., *Fusus* sp., *Strepsidura* sp., *Criptoconus loncolatus* Desh., *Calyptraca* sp.

Приведенный выше комплекс резко отличается от комплекса ископаемых моллюсков саратовского яруса Поволжья^(1, 5). Это отличие заключает-

* Трансгрессивность залегания этих образований до наших работ была установлена С. А. Жутеевым.

ся в отсутствии таких широкораспространенных теплолюбивых представителей палеоценовой фауны Поволжья, как *Cucullea*, крупных *Crassatella*, *Cardita*, *Turritella*, *Volutilites*, *Actaeon* и многие другие. При сравнении видового состава этих фаун общими являются лишь *Nucula* aff. *bowyerban* Sow., *Tellina donacialis* Lamk., *T. pseudodonacialis* d'Orb., *Nemocardium edwardsi* Desh.

В то же время комплекс ископаемых моллюсков песчаных слоев исследованного района обнаруживает исключительную близость с фаунистическим комплексом каневского яруса Украины, особенно с фауной, происходящей из каневских отложений бассейна р. Десны (3). Эта близость заключается как в наличии большого числа общих видов, так и в общем более холоднотеплом по сравнению с палеоценовым комплексом обlique фауны.

Всего из песчаных слоев района ст. Озинки и Шипово был определено 31 моллюск. Из них общими с фауной каневского яруса оказались 22 формы*.

Особенно характерны для каневского яруса: *Chlamys armashevskyi* Zub., *Lyonsia leonowi* Murom., *Pteria media* Sow., *Pectunculus volgodonicus* Zub., *Aporrhais sowerbyi* Mant. var. *korobcovi* Murom. и др.

Установление нижнеэоценового возраста песчаных отложений позволяет по-новому подойти к вопросу сопоставления их с соответствующими образованиями Поволжья. А именно, возрастными аналогами песчаных отложений Общего Сырта, содержащих приведенный выше комплекс моллюсков, следует считать породы пролейской и царицинской свит.

До недавнего времени фаунистически охарактеризованные нижнеэоценовые отложения в пределах Русской платформы известны были только на Украине (каневский ярус). В 1956 г. М. Е. Зубковичем (2) был изучен нижнеэоценовый комплекс ископаемых моллюсков царицинской свиты Поволжья. Установление нижнеэоценовых образований в пределах Общего Сырта и их фаунистической характеристики пополняет наши сведения об основных чертах нижнеэоценового бассейна и истории геологического развития Русской платформы в палеогеновое время.

В настоящее время появилась возможность говорить о более широком нижнеэоценовой трансгрессии, охватившей всю Украину, Нижнее Поволжье и распространившееся далее на восток в пределы Общего Сырта, очевидно вплоть до Мугуджар. Трансгрессии предшествовал значительный перерыв в осадконакоплении, о чем говорит резко трансгрессивное залегание нижнеэоценовых образований (каневского яруса на Украине, пролейской свиты в Поволжье и кварцевых песков и песчаников на Общем Сырте). Эта трансгрессия принесла с собой совершенно новый комплекс моллюсков, отличительной чертой которого является бореальный характер его фауны.

Как географическое распределение осадков на территории Русской платформы, так и фауна нижнего эоцена достаточно резко отличаются от фаунистического комплекса и распределения осадков палеоценового времени.

Последнее еще раз подчеркивает полную самостоятельность палеоценов как подотдела палеогеновой системы.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
19 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Палеоценовые отложения Саратовского Поволжья их фауна, 1904. ² М. Е. Зубкович, ДАН, 108, № 4 (1956). ³ В. С. Муромцев, Автореферат кандидатской диссертации, ЛГУ, 1951. ⁴ С. С. Неуструев, А. Д. Архангельский, Ежегодн. по геол. и минерал. России, 9, в. 1—2 (1907). ⁵ А. В. Нечаев, Тр. Общ. естествоисп. Казанск. ун-в., 32, в. 1 (1897). ⁶ С. А. Жутеев, Уч. зап. Саратовск. гос. ун-в., 1 (14), сер. геол.-почв., в. 2 (1938). ⁷ С. А. Жутеев, Уч. зап. ЛГУ, № 21, сер. геол.-почв., в. 5, Тр. Инст. Земн. Коря (1939). ⁸ С. А. Жутеев, ДАН, 90, № 1 (1953). ⁹ С. А. Жутеев, Вестн. ЛГУ, № 1, сер. биол., геогр. и геол. (1954).

* В это число вошли также виды, известные из царицинских слоев Поволжья, считающихся аналогами каневского яруса Украины.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Б. Н. МАКАРОВ

**ИЗМЕНЕНИЕ ДЫХАНИЯ ПОЧВЫ И СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ
В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА В ТЕЧЕНИЕ СУТОК**

(Представлено академиком И. В. Тюриным 18 IV 1957)

Углекислота является одним из основных условий создания органической массы на земле и важным фактором почвообразования, влияющим на физико-химические и биохимические процессы почвы. Поступление угле-

Таблица 1

Суточный ход дыхания почвы

Почва	Угодие		Часы наблюдений							
			6	9	12	15	18	21	24	3
8 июля										
Торфяно-болотная	Травы	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	4,54	10,3	12,2	11,4	6,73	7,54	6,83	6,30
		Темп. воздуха, °C	17	22	25	25	22	17	13	12
		Темп. почвы, °C	15	17	18	19	18	16	15	15
9 июля										
То же	Травы	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	5,32	8,79	11,80	7,47	6,61	5,36	—	—
		Темп. воздуха, °C	16	25	26	25	22	17	—	—
		Темп. почвы, °C	15	15	16	15	15	13	—	—
25 августа										
" "	Травы	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	3,97	5,30	5,84	5,31	5,20	3,84	4,30	—
		Темп. воздуха, °C	13	17	18	15	14	9	6	—
		Темп. почвы, °C	14	15	15	15	15	14	13	—
22 июня										
Дерново-сидеритная	Травы	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	2,83	3,52	4,49	6,06	4,29	—	—	—
		Темп. воздуха, °C	9	16	18	19	18	—	—	—
		Темп. почвы, °C	9	10	12	12	13	—	—	—
То же	Пар	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	1,41	1,65	2,64	2,81	1,61	—	—	—
		Темп. почвы, °C	9	13	15	17	15	—	—	—
19 августа										
" "	Травы	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	4,20	5,91	5,80	4,56	4,74	—	—	—
		Темп. воздуха, °C	13	26	27	27	25	—	—	—
		Темп. почвы, °C	15	17	19	20	20	—	—	—
" "	Пар	Выделилось CO ₂ , кг/га·час	2,59	2,98	3,40	2,55	2,89	—	—	—
		Темп. почвы, °C	15	18	20	21	21	—	—	—

кислоты в атмосферу из почвы имеет большое значение в углеродном питании растений (^{7,8}). Поэтому изучение режима углекислоты в почве в приземном слое воздуха представляет не только научный, но и практический интерес. Как показали исследования ряда авторов (^{1-3, 9, 10}) и наши (^{5,8}), продуцирование углекислоты почвой и выделение ее из почвы в течение вегетационного периода значительно меняется в зависимости от роста и развития растений, температуры и влажности почвы.

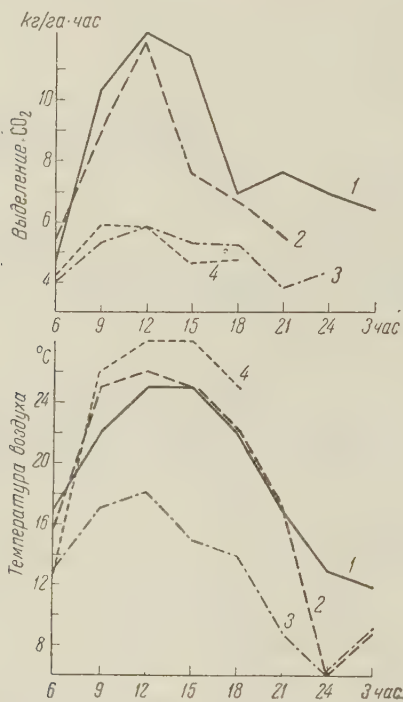


Рис. 1. Суточный ход дыхания почвы.
1 — торфяно-болотные почвы 8 VII,
2 — торфяно-болотные почвы 9 VII,
3 — торфяно-болотные почвы 25 VIII,
4 — дерново-подзолистые почвы 19 VIII

В настоящей работе мы попытались установить суточный ход дыхания почвы и изменения концентрации CO_2 в приземном слое воздуха.

Дыхание почвы определялось методом Б. Н. Макарова (^{5,6}), сущность которого состоит в том, что поверхность почвы изо-

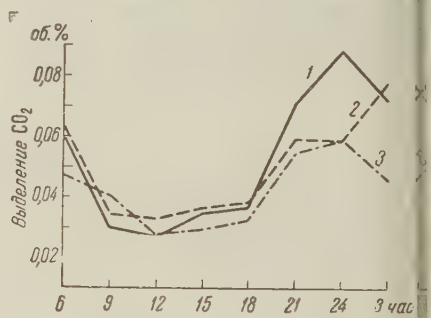


Рис. 2. Суточный ход концентрации CO_2 в приземном слое воздуха. 1 — торфяно-болотные почвы 8 VII, 2 — торфяно-болотные почвы 25 VIII, 3 — дерново-подзолистые почвы 18 VIII

лируется от окружающего воздуха стеклянным ящиком без дна, и из него через 20 мин. отсасывается газовая проба через поглотитель Рихтера.

Исследования проводились в 1955 г. на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах (совхоз «Степановское», Бронницкого района, Московской обл.) и осушенных торфяно-болотных почвах (Дмитровский район, Московской обл.).

На дерново-подзолистых почвах интенсивность выделения CO_2 из почвы определялась на посеве многолетних трав II года пользования и рядом на паровой делянке; на торфяно-болотных почвах — на посеве многолетних трав. Интенсивность дыхания почвы и содержание CO_2 в приземном слое воздуха (на расстоянии 25—40 см от поверхности почвы) определялись через каждые 3 часа (в 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 и 3 часа). Одновременно фиксировалась температура воздуха и почвы. Повторность определений для каждого срока наблюдений была 3-кратная. Результаты исследований, представленные в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что интенсивность выделения CO_2 из почвы в течение суток значительно меняется. В дневные часы (с 9 до 15 час.) с поверхности выделяется в 1,5—2 раза больше CO_2 , чем в утренние и вечерние часы. Максимальное выделение CO_2 наблюдалось в 12 и 15 час. Следует отметить, что в ночные часы, несмотря на пониженные температуры воздуха и почвы, выделяется большое количество углекислоты.

Кривые суточного дыхания почвы совпадают, в основном, с температурными кривыми. Изменение интенсивности дыхания почвы в течение суток

связано преимущественно с изменением температуры воздуха и почвы, что обуславливает изменение физико-химических и биологических процессов в почве и скорости диффузии CO_2 из почвы в атмосферу.

На участках, занятых растительностью, эти изменения в суточном ходе дыхания почвы обусловлены также и изменением интенсивности физиологических процессов в самом растении (в первую очередь дыхание корней).

На рис. 2 показано изменение содержания CO_2 в приземном слое воздуха в течение суток. Как на дерново-подзолистых, так и на торфяно-болотных почвах в дневные часы, от 8—9 час. примерно до 18 час., наблюдалось наименьшее содержание CO_2 (около 0,03 об. %) с минимумом в 12 час. дня. После 18 час. концентрация углекислоты в воздухе резко возрастает и в ночные часы почти вдвое превышает нормальное содержание ее в воздухе. Повышенное содержание CO_2 в приземном слое воздуха остается до 6 час. утра.

Примерно такая же закономерность в суточном ходе содержания CO_2 в воздухе отмечена в работе (11).

Изменение содержания CO_2 в приземном слое воздуха в течение суток можно объяснить исходя из суточного хода фотосинтеза и дыхания растений (4). В дневные часы (особенно в полуденные) растения в процессе фотосинтеза потребляют большое количество CO_2 , а в вечерние и ночные часы растения только выделяют ее.

Работа выполнена под руководством акад. И. В. Тюрина.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Академии наук СССР

Поступило
17 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 П. Ф. Баранов, Журнал опытной агрономии (1910). 2 Ф. Ю. Гельцер, Тр. Средне-Азиат. опытн.-иссл. инст. водн. хоз., в. 6/2 (1930). 3 Н. И. Горбунов, В. М. Токарев, Проблемы советского почвоведения, № 14 (1946). 4 Б. Н. Макаров, ДАН, 72, № 1 (1950). 5 Б. Н. Макаров, Почвоведение, № 3 (1952). 6 Б. Н. Макаров, Почвоведение, № 2 (1955). 7 Б. Н. Макаров, Природа, № 2 (1956). 8 Б. Н. Макаров, Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, 49 (1956). 9 В. Б. Мацкевич, Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, 31 (1950). 10 H. Lundegordh, Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur, 1924. 11 H. W. Chapman, L. S. Gleason, W. E. Laomies, Plant. Physiol., 29, № 6 (1954).

В. Г. КОНАРЕВ

**РИБОНУКЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА
И ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА ЦИТОПЛАЗМЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 9 X 1957)

Изоэлектрическая точка (ИЭТ), определяемая с помощью кислых и основных красителей, является одним из существенных показателей электроколлоидных свойств цитоплазмы, и за последние десятилетия она довольно часто привлекалась для цитофизиологической характеристики объектов в связи с изучением самых различных вопросов биологии (¹⁻⁹). Однако несмотря на значительное количество весьма интересных фактов, полученных в отношении изменчивости ИЭТ цитоплазмы, механизм этого процесса еще не раскрыт, и возможности использования ИЭТ в качестве цитофизиологического критерия пока что весьма ограничены. Первые успехи в этом направлении были сделаны Б. В. Кедровским (^{10, 11}) и Браше (¹²), расшифровавшими природу базофилии эмбриональных клеток. Как оказалось, последняя связана с наличием в цитоплазме свободной рибонуклеиновой кислоты (РНК). Разрушение ее рибонуклеазой ослабляет или полностью снимает способность цитоплазмы адсорбировать основные красители. Это обстоятельство вызвало у ряда авторов представление о том, что ИЭТ цитоплазмы обусловлена исключительно наличием свободной РНК (⁷⁻⁹).

В связи с этим, естественно, возникают вопросы, можно ли отождествлять базофилию цитоплазмы с ИЭТ, а следовательно, сохраняет ли свою значимость для цитохимии и цитофизиологии определение ИЭТ довольно громоздкими красочными методами при наличии технически более простого метода учета базофилии по Браше.

Выяснению этих вопросов, на наш взгляд, должны способствовать приведенные ниже данные о природе ИЭТ и отношении к ней РНК.

Методика. Растительные ткани фиксировались в спирто-хлороформенной смеси (94 : 4) 1 час, проводились через абсолютный спирт в ксилол в течение 6 час., заливались в парафин и резались на микротоме. После депарафинизации и проводки до воды половина срезов 2 часа обрабатывалась рибонуклеазой (1 мг фермента в 1 мл ацетатного буфера с рН 6) при 37°, другая выдерживалась в тех же условиях, но без рибонуклеазы. Свободная от протеза рибонуклеаза выделялась по Мак-Дональду (¹³).

В обработанных и необработанных рибонуклеазой препаратах определялась ИЭТ цитоплазмы по описанному ранее методу (⁴). Препараты окрашивались основным и кислым фуксином 5—10 мин., после чего помещались для десорбции красителей на 1—3 часа (в зависимости от объекта) в буферные растворы Мак-Ильвейна с рН от 2,2 до 8,0 и с интервалом значений рН 0,2. Кислый фуксин готовился на буфере с рН 2,2, основной — с рН 5,4. Для получения объективных показателей десорбции красителей в зависимости от рН среды оказался удобным микрофотометр МФ-3. Результаты выражались кривыми интенсивности окраски при различных рН растворов.

Наряду с основным и кислым фуксинами испытывались эозин, толуидиновый синий, метиленовый зеленый, метиленовый синий, азур II и пиронин. Растворы пиронина и его смеси с метиленовым зеленым готовились по Унна и на ацетатном буфере с рН 4,8 (¹⁴). Окрашивание пиронином производилось 30 мин.

Объектами исследования служили преимущественно ткани вегетативных органов травянистых растений и в одном случае — цветочные почки вишни. В работе приведены результаты, полученные с основным и кислым фуксинами и пиронином (рис. 1—3).

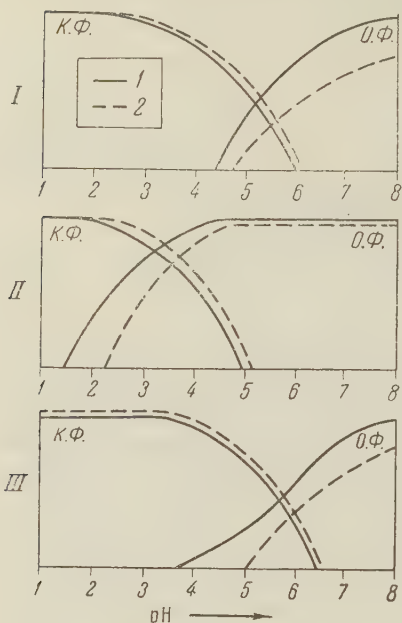


Рис. 1. Адсорбция кислого (к. ф.) и основного (о. ф.) фуксина, при различных значениях pH среды, цитоплазмой клеток роста картофеля без обработки (1) и после обработки (2) рибонуклеазой. Июнь 1951 г. I — паренхима, II — меристема, III — сосудобразующие клетки прокамбия

рибонуклеаза не снимает относительного различия между тканями по положению ИЭТ цитоплазмы. Здесь же следует отметить, что возможные случаи, когда ИЭТ цитоплазмы смещена в нейтральную сторону, несмотря на наличие в ней значительного количества свободной РНК (сосудобразующие клетки и ядрышки в крупных ядрах клеток-спутниц). В отличие от основного фуксина, смещение зоны адсорбции цитоплазмой пиронина после удаления РНК выражено настолько резко, что обработка рибонуклеазой почти полностью стирает различие между тканями по степени базофилии.

Как видно из этих данных, при определении ИЭТ красочным методом РНК обнаруживает себя не только как кислый коллоид, влияющий на общий заряд цитоплазмы, но и как фактор, обуславливающий в большей или меньшей степени специфическую адсорбцию основных красителей. Во всяком случае, в отношении пиронина РНК несомненно проявляет специфическую адсорбцию, выходящую за пределы действия обычных электростатических сил на заряд красителя. Подтверждением этому является избирательная способность к пиронину и метиленовому зеленому со стороны цитоплазмы и ядра. Как известно, при окрашивании по Унна, пиронин адсорбируется цитоплазмой и ядрышком, содержащими РНК, метиленовый зеленый — ядром, содержащим дизоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). Удаление нуклеиновых кислот соответствующими нуклеазами снимает адсорбцию этих красителей.

В случае основного фуксина, мы, по-видимому, имеем дело с обычной адсорбцией иона красителя суммарным зарядом цитоплазмы. В сочетании с кислым фуксином он дает более или менее правильное представление об истинном значении ИЭТ цитоплазмы.

Изложенный выше материал дает основание считать базофилию и ИЭТ как понятия неравнозначные. Базофилию мы определяем по крайнему пределу адсорбции основного красителя в кислой зоне рН. Она обусловлена наличием свобод-

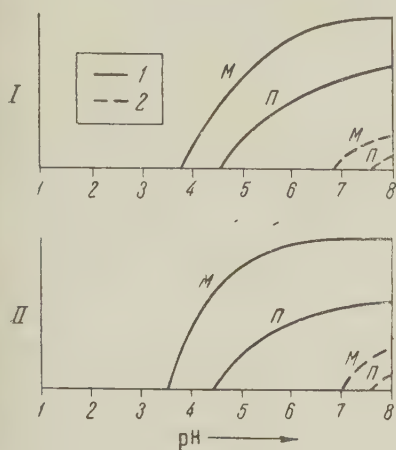


Рис. 2. Адсорбция пиронина (n) при различных значениях рН среды цитоплазмой клеток стебля картофеля (I) и гороха (II) без обработки (1) и после обработки (2) рибонуклеазой. Июнь 1951 г. m —в клетках точки роста, n —в клетках паренхимы в основании точки роста

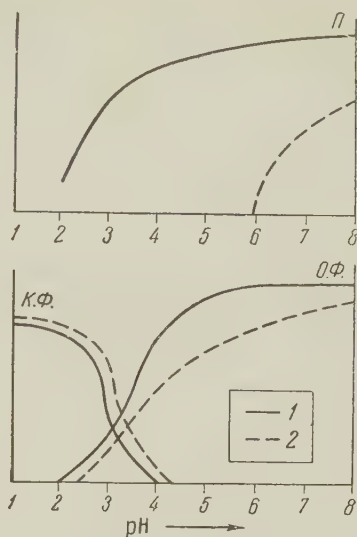


Рис. 3. Адсорбция пиронина (n) кислого (к. ф.) и основного (о. ф.) фуксина клетками зачатков тычинок и пестика в генеративных почках вишни Захаровская (почки взяты 15 XI 1956 г.)* без обработки (1) и после обработки (2) рибонуклеазой

ной РНК в цитоплазме. ИЭТ должна соответствовать середине зоны одновременного окрашивания кислыми и основными красителями, не проявляющими специфической адсорбции к тем или иным компонентам цитоплазмы. ИЭТ характеризует электроколлоидные свойства цитоплазмы и обусловлена по крайней мере тремя факторами — наличием свободной РНК, относительным содержанием рибонуклеопротеидов и составом (а также структурным состоянием) белкового комплекса. Несоответствие базофилии и ИЭТ возрастает с увеличением свободной РНК, легко атакующей рибонуклеазой, и с усилением специфической адсорбции РНК основного красителя, используемого для определения базофилии.

Сочетание описанных выше методов определения ИЭТ и базофилии с использованием ферментов для удаления тех или иных компонентов из конституционный основы цитоплазмы даст возможность более детально расшифровать химическую и физиологическую сущность возрастных и функциональных изменений в цитоплазме.

Институт биологии
Башкирского филиала Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Pischinger, Zs. Zellforsch., 3, 169 (1926).
- ² Г. И. Роскин, Усп. совр. биол., 22, 2(5) (1946).
- ³ А. А. Рихтер, В. А. Ранцан, М. З. Пеккер, ДАН, 2, 72 (1933).
- ⁴ В. Г. Конарев, ДАН, 59, № 4 (1948).
- ⁵ В. Г. Конарев, ДАН, 59, № 5 (1948).
- ⁶ Я. Е. Элленгорн, В. В. Светозарова, Журн. общ. биол., 11, 5 (1950).
- ⁷ Ю. Л. Цельникер, Бот. журн., 35, 5 (1950).
- ⁸ В. Н. Никитин, Ю. А. Басина и др., Журн. общ. биол., 13, 4 (1952).
- ⁹ М. Г. Чумаков, ДАН, 92, 5 (1953).
- ¹⁰ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 12, 3 (1940).
- ¹¹ Б. В. Кедровский, К. П. Трухачева, ДАН, 60, № 3 (1948).
- ¹² J. Brachet, C. R. Soc. Biol., 133, 88 (1940).
- ¹³ M. R. MacDonald, J. Gen. Physiol., 32, 1 (1948).
- ¹⁴ B. M. Jordan, S. R. Baker, Quart. J. Microscop., 96, 2 (1955).

* Опыт проведен совместно с Л. И. Сергеевым.

А. И. ЖУДИНА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ГИСТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАГИНАЛЬНОГО ЭПИТЕЛИЯ ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 14 X 1957)

Очень трудным и до настоящего времени не решенным остается вопрос о гистогенезе многослойного эпителия влагалища и влагалищной части шейки матки человека. Это зависит от сложности эмбриогенеза женского полового аппарата, в процессах развития которого до сих пор остается много неясного. Вплоть до 1932 г. в литературе господствовало мнение, что эпителиальный покров влагалища является разновидностью эпителиев, производных мюллеровых каналов (¹⁻⁷). Позже многослойный покров влагалища стали рассматривать как вторичное образование — результат вытеснения призматического эпителия мюллеровых каналов покровом мочеполювого синуса, имеющим эпидермальную природу (⁸⁻¹⁰). В образовании этого покрова в какой-то мере принимают участие сместившиеся элементы эпидермального зачатка, которые, по некоторым данным (¹¹⁻¹²), проникают в состав выстилки клоаки млекопитающих вместе с каудальным отрезком вольфовых каналов. Эту точку зрения в настоящее время следует считать наиболее вероятной.

По своим морфологическим признакам эпителий влагалища человека очень близок к эпидермальным эпителиям (¹³⁻¹⁴). У взрослой, нормально развитой, здоровой женщины слизистая оболочка влагалища, а равно и слизистая влагалищной части матки покрыты типичным многослойным плоским эпителием до 200 μ толщиной с ясно выраженной вертикальной анизоморфностью. Вагинальный эпителий состоит из 3 основных зон:

I. Основная, или ростковая, зона представлена несколькими слоями клеток, плотно прилегающих друг к другу и интенсивно красящихся гематоксилином. Клетки базального слоя имеют призматическую форму и темное овальное ядро. В данной зоне происходит митотическое размножение клеток.

II. В результате этого размножения и дифференцировки клеток образуется средняя, или функциональная зона. Число слоев в ней колеблется от 2 до 30 и больше. Полигональные клетки расположены не так тесно, как в базальном слое, между ними имеются щелевидные промежутки, в которых обнаруживаются межклеточные мостики. Клетки крупнее, красятся менее интенсивно, богаты гликогеном, имеют округлое ядро с 1—2 ядрышками. Митотически делящихся клеток в норме здесь не встречается.

III. Чем ближе к поверхности слизистой оболочки, тем больше клетки II зоны уплощаются и переходят в клетки III зоны — покровной. Границы клеток обозначены резко, цитоплазма часто вакуолизирована, слабо окрашена. В поверхностных слоях ядра пикнотизируются и в конце концов совершенно исчезают. Еще ближе к свободной поверхности эпителиального пласта исчезают и границы клеток. С поверхности эпителий влагалища покрыт однородной массой рогоподобного вещества, в котором нельзя различить ни ядер, ни границ клеток. Принято считать, что истинного ороговения

в нормальном вагинальном эпителии при физиологических условиях не наступает. Однако имеются и противоположные данные (^{11, 15, 16}).

Настоящая работа посвящена выяснению тканевой природы вагинального эпителия человека с помощью экспериментально-гистологического метода. Всего было проведено 8 серий эксплантаций. Материалом для посева служили частицы слизистой оболочки влагалища, полученные от женщин, оперированных по поводу различных заболеваний тела матки. Возраст больных от 36 до 48 лет. Культивирование производилось во флаконах. Питательной средой служили: куриная плазма, куриный эмбриональный экстракт, сыворотка крови человека группы АВ и солевой раствор Тироде. Посев производился с добавлением смеси пенициллина и стрептомицина в количестве 0,1 мкг на флакон. Срок культивирования 45 дней. Всего изучено 160 культур — при жизни, на фиксированных тотальных препаратах и на сериях срезов. В качестве фиксаторов применялись 10% формалин и ценкер-формол. Окраска — гематоксилин Караччи, железный гематоксилин, муцикармин, гематоксилин-эозин, азур II-эозин, по Гизону, по Малпори и Унна. Для выявления клеточных границ препараты обрабатывались азотнокислым серебром.

Культивирование вагинального эпителия, вопреки некоторым данным (^{17, 18}), особых трудностей не представляет. Во всех изученных нами случаях был получен хороший рост. К концу 2 суток или на 3 сутки после эксплантации в поверхностных слоях эпителиального пласта заметно увеличиваются процессы некролиза, выражающиеся в пикнозе ядер, исчезновении клеточных границ и постепенной гибели всех клеточных элементов. Отмирает вся толща эпителиального пласта кроме базального слоя. Примерно к 4—7 дню некротическая часть эпителия отторгается. Одновременно отмечаются изменения в его базальном слое, клетки которого уплощаются и, распространяясь по подлежащей ткани, покрывают поверхность кусочка со всех сторон. Образовавшийся одно- или двуслойный покровный пласт является малодифференцированным плоским эпителием, утратившим свои истиннотипические особенности. При культивировании вагинальный эпителий может не только эпителизировать поверхность эксплантатов, но и давать картины экстенсивного плоскостного роста в виде мембран. Кроме того в ряде случаев наблюдается инфильтративный рост его в подлежащую соединительную ткань. Все типы роста осуществляются за счет активного движения и митотического размножения камбиальных клеток экспантированного эпителия.

Наиболее интересные в гистологическом отношении изменения наблюдаются при эпителизации поверхности центрального кусочка, которые сопровождаются образованием более или менее дифференцированных структур. Первоначально тонкие, часто однослойные, эпителизирующие пласты постепенно утолщаются и по истечении 4—8 дней превращаются в многослойный покровный эпителий, содержащий пять-восемь слоев. На ранних стадиях многослойный покровный эпителий имеет малодифференцированное строение и состоит из более или менее одинаковых клеток, без следов вертикальной анизоморфности. Клетки закругленной формы содержат крупное овальное ядро с одним-двумя ядрышками. Между ними появляются щелевидные промежутки (рис. 1 а). В таком пласте имеются митозы, наибольшее количество которых наблюдается на 4—10 день культивирования. В дальнейшем изоморфный пласт начинает обнаруживать признаки вторичной дифференцировки. В нем появляются неравноценные клеточные слои. Элементы, расположенные непосредственно на соединительной ткани, сохраняют камбиальные свойства и делятся митозами. Они интенсивно красятся, имеют крупное овальное ядро и округлую или кубическую форму. В слоях, лежащих ближе к свободной поверхности, клетки не размножаются, слабее окрашиваются, их тело уплощается, а ядро имеет на срезах палочковидную форму (рис. 1 б). В щелях, разделяющих клетки, нередко появляются межклеточные мостики. С приближением к свободной

поверхности пласта некробиотические изменения в клетках нарастают, и ядра исчезают, они округляются, отторгаются и погибают (рис. 1 в). Отторгающиеся клетки диффузно прокрашиваются кислыми красками, однако настоящего ороговения в них не наступает. По Маллори они окрашиваются в серовато-розовый цвет. Покровные пласты на этой стадии представляют собой истинные многослойные структуры с выраженной вертикальной анизоморфностью. Такой характер покровного эпителия стойко сохраняется до конца культивирования. Эпителизированные кусочки с течением времени постепенно уменьшаются в размерах, количество клеток соединительной ткани уменьшается, а межклеточного вещества — возрастает. Центральные кусочки при прижизненном его наблюдении становятся темными, съеживаются, а затем отмирают. Очевидно, в результате полной эпителизации происходит ухудшение обмена веществ между тканями эксплантата и питательной средой.

При экстенсивном росте вагинального эпителия образуются обширные плоскостные мембраны. Как правило, мембраны растут по слою, постепенно разжижая фибрин по мере своего распространения. По имеющимся у нас данным, фибринолиз здесь выражен значительно меньше, чем в культурах эпителия цервикального канала. Периферический край экстенсивно растущей мембраны часто превращается в массивную эпителиальную кайму, граничащую с неразжиженным фибрином (рис. 2 а). Эта кайма состоит из нескольких покрывающих друг друга слоев интенсивно красящихся клеток. Между толстой каймой жизнеспособного эпителия и центральным кусочком располагается однослойная мембрана, состоящая из тесно сомкнутых клеток многоугольной формы. Крупное цитоплазматическое тело, содержащее относительно небольшое округлое ядро с одним, реже с двумя ядрышками. Цитоплазма резко разграничена на темную зернистую околоядерную и светлую периферическую части. На фоне однослойной мембраны встречаются отдельные массивные участки, состоящие из нескольких слоев клеток (рис. 2 б). Так же как и краевая кайма, эти участки образуются путем наслаивания клеток друг на друга. Границы клеток ясно выражены не только на препаратах, обработанных азотнокислым серебром, но и на обычных препаратах, окрашенных гематоксилином. Многоугольная форма клеток и четкость клеточных границ придают мембране характерный рисунок «торцовой мостовой» (рис. 3). В отличие от эпителизирующих пластов в зоне роста экстенсивно растущего эпителия обнаруживаются лишь единичные митозы и очень многочисленные амитотические делящиеся ядра. Мембраны отличаются наличием большого количества многоядерных клеток, содержащих от двух до десяти и больше ядер (рис. 4). Ядра в клетках располагаются центрально или по всему клеточному телу. Весьма возможно, что в некоторых случаях после амитозов ядер происходит и плазмотомия, однако в какой мере это имеет место, сказать трудно. Часто мембраны имеют комплексный характер, но встречаются отдельные мембраны с разрыхлен-

Рис. 1. Многослойные эпителизирующие пласты. а — малодифференцированный многослойный эпителий на поверхности эксплантата; видны межклеточные щели и митозы (1); целлоидиновый срез; культура 10 дней; центер-формол; гематоксилин-эозин; 600 ×; б — начальная стадия вторичной дифференцировки покровного эпителия; базальный слой интенсивно окрашенными клетками кубической формы; плоские клетки с палочковидным ядром в поверхностных слоях; целлоидиновый срез; культура 15 дней; центер-формол; железный гематоксилин-муцикармин; 600 ×; в — вертикальноанизоморфный покровный эпителиальный пласт; митозы в базальном слое (1); отторжение и гибель поверхностных клеток; целлоидиновый срез; культура 18 дней; центер-формол; гематоксилин-эозин; 600 ×.

Рис. 2. Эпителиальные мембраны. а — мембрана с темной многослойной периферической каймой; тотальная культура 11 дней; формалин; гематоксилин Карацци; 80 ×; б — однослойная мембрана с отдельными многослойными участками; тотальная культура 9 дней; формалин; гематоксилин Карацци; 80 ×.

Рис. 3. Характерный рисунок клеточных границ в эпителиальной мембране. Тотальная культура 12 дней. Формалин. Гематоксилин Карацци. 300 ×.

Рис. 4. Гигантские многоядерные клетки в эпителиальной мембране. Тотальная культура 11 дней. Формалин. Гематоксилин Карацци. 400 ×.

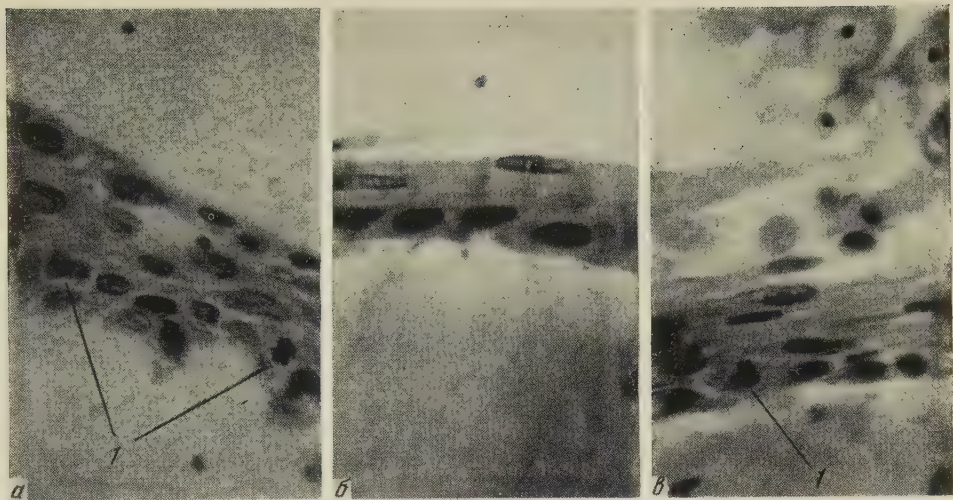


Рис. 1

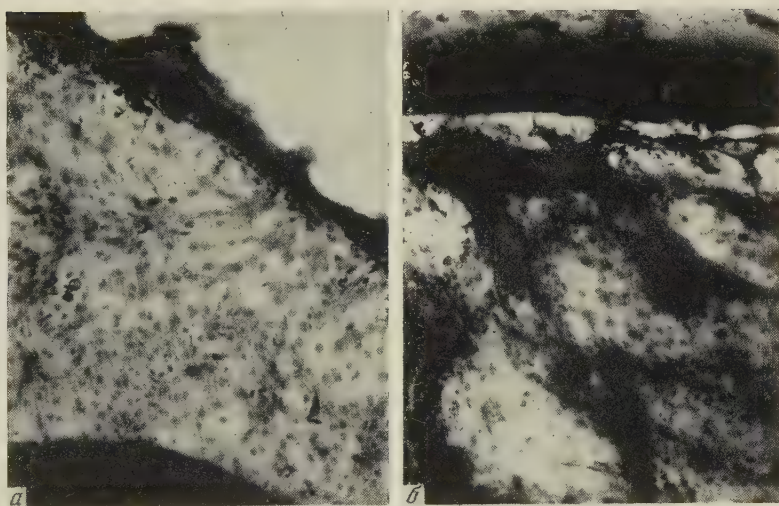


Рис. 2

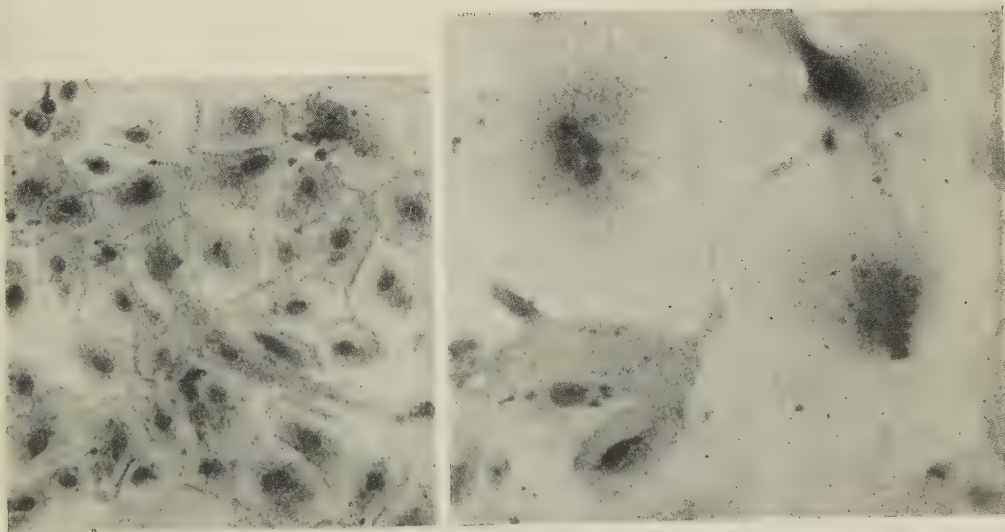


Рис. 3

Рис. 4

ыми участками. Особенно сильно разрыхление выражено по краю мембраны, где происходит изоляция и осыпание отдельных клеток.

Окраска препаратов из культур вагинального эпителия муцикармином на слизь не дала положительных результатов. При тщательном изучении ни малейших следов слизистой секреции не было обнаружено ни в мембранах, ни в эпителизирующих пластах.

В эксплантатах из слизистой оболочки влагалища, наряду с эпителием, могут расти и соединительнотканые элементы, но чаще активный рост эпителия полностью подавляет рост соединительной ткани.

Таким образом, при культивировании эпителиальный покров влагалища человека обнаруживает ряд морфологических признаков, характерных для культур эпидермальных тканей (¹⁹). Однако в культурах вагинального эпителия дифференцировка не заходит так далеко, как в эпидермисе кожи и его дериватов; процессы ороговения здесь отсутствуют.

Культуры вагинального эпителия существенно отличаются от культур мезодермальных эпителиев, в том числе и производных мюллеровых каналов (²⁰⁻²²). Покровный пласт неизменно сохраняет многослойное строение, выраженной вертикальной анизоморфностью. Эпителиальные мембраны резко отличаются от эпителиальных мембран эпителия цервикального канала как по своим гистологическим, так и цитологическим особенностям. Эти эпителии отличаются и по своим фибринолитическим свойствам, которые у эпителия влагалища выражены значительно слабее. Кроме того, у него отсутствует слизистая секреция, ясно выраженная в культурах цервикального эпителия.

Анализ морфологических и функциональных признаков, обнаруживаемых в эпителии влагалища женщины как в норме, так и при культивировании вне организма, позволяет отнести его к эпителиям эпидермального типа. По совокупности своих гистотипических свойств он резко и стойко отличается от эпителиев, являющихся производными мюллеровых каналов.

Институт онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
8 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Чуканов, Казанск. мед. журн., 3, 284 (1925). ² Н. М. Какущкин, в кн. А. Н. Кривского, Руководство по женским болезням, в. 1, 21 (1927). ³ R. Schöeder, Zbl. Gynäkol., 37, 1495 (1922). ⁴ В. Я. Рубашкин, Основы гистологии и гистогенеза человека, 2, в. 1 (1933). ⁵ А. А. Заварзин, Краткое руководство по эмбриологии человека и позвоночных животных, М.—Л., 1935. ⁶ К. П. Улезко-Строганова, Нормальная и патологическая анатомия и гистология женских половых органов, М.—Л., 1939. ⁷ W. Lubosch, Handb. d. Biol. u. Pathol. des Weibes, 1, 203 (1924). ⁸ E. Vilas, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., 98, 263 (1932). ⁹ M. Koff, Contrib. to Embryol., 24, № 140 (1933). ¹⁰ R. R. Meyer, Zbl. f. Gynäkol., 50, 2846 (1937). ¹¹ Н. Г. Хлопин, Злокачественные опухоли, 1, ч. 1, гл. V, М., 1947, стр. 74—82. ¹² B. Patten, Human Embryology, Philadelphia—Toronto, 1947. ¹³ Н. Г. Хлопин, Усп. совр. биол., 6, 1, 1 (1935). ¹⁴ М. Ф. Глазунов, Злокачественные опухоли, 1, ч. 1, гл. 9, М., 1947, стр. 109—122. ¹⁵ И. Д. Арист, Акуш. и гинекол., 2, 7 (1948). ¹⁶ М. А. Герке, М. И. Манова, Акуш. и гинекол., 5, 37 (1947). ¹⁷ E. Glatthaar, Schweiz. Zs. allgem. Pathol. u. Bacteriol., 13, 1, 5 (1950). ¹⁸ C. Grand, Ann. N. Y. Acad. Sci., 63, 3, 1436 (1956). ¹⁹ Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, М., 1946. ²⁰ Ш. Д. Галустян, Arch. exp. Zellforsch., 13, 632 (1933). ²¹ Ш. Д. Галустян, Арх. биол. наук, 34, 3, 709 (1935). ²² В. П. Михайлов, Гистогенез эпителиальных опухолей яичника, М., 1949.

Б. Б. ФУКС

ГИСТОХИМИЯ СУКЦИНОКСИДАЗНОЙ СИСТЕМЫ НОРМАЛЬНОГО И РЕГЕНЕРИРУЮЩЕГО НЕРВА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 30 VIII 1957)

Связь дыхания с процессом возбуждения в нерве находит выражение в данных, согласно которым потребность нерва в кислороде зависит от частоты раздражения нерва ⁽¹⁷⁾.

Следует допустить, что дыхание покоящегося нерва также имеет отношение к функции нервного возбуждения ⁽⁶⁾.

В ряде работ ^(1, 17) высказывается точка зрения, согласно которой дыхание в нервном волокне имеет непосредственное отношение к синтезу макроэргических соединений, которые затем используются в процессе его жизнедеятельности.

Изучение вопроса о роли дыхания в выполнении нервом специализированной функции отодвинуло на второй план вопрос о возможном значении биологического окисления для обменных процессов, обеспечивающих обновление и перестройку вещества аксоплазмы и миелиновых оболочек. Такой вопрос вытекает из гистохимических исследований Маринеско ^(15, 16), который наблюдал появление лабильной оксидазы (цитохромоксидаза по Кейлину и Хэртри ⁽¹³⁾) в колбах роста на концах регенерирующих аксонов. Маринеско высказал предположение об участии этого фермента в процессе роста нервного волокна.

Цитохромоксидаза является одним из ферментов сукциноксидазной системы, которая катализирует окисление большинства тканевых субстратов ⁽¹⁸⁾. Данные о наличии в нервном волокне другого компонента этой системы — сукциндегидразы — приведены в работе ⁽²⁾. При использовании метода Зелигмана — Рутенбурга авторы наблюдали окрашивание миелиновых оболочек в розовый цвет. В области окончания дегидазная активность нарастала в шванновских клетках и появлялась в осевом цилиндре.

Можно допустить, что дыхание в покоящемся нерве имеет отношение не только к выполнению специализированной функции, но и к обновлению вещества аксоплазмы. Можно предположить также, что при регенерации нервного волокна происходит активизация именно тех обменных процессов, с которыми в норме связано новообразование вещества аксоплазмы и миелиновых оболочек.

Исходя из этих предпосылок, мы предприняли гистохимическое изучение двух ферментов, образующих сукциноксидазную систему, в нормальном, регенерирующем и дегенерирующем нервах.

При изучении цитохромоксидазы мы пользовались методом Грегга ^(9, 12, 14, 18, 20). Для выявления сукциндегидразы мы использовали метод, основанный на способности тканевых дегидраз катализировать восстановление неотетразола ^(2, 18). Цитохромоксидаза и сукциндегидраза исследованы в 57 опытах на собаках и кроликах (перерезка седалищного нерва) и в 19 невромах, удаленных у людей во время операции (длительность опытов 1, 3, 6, 10, 15, 20, 25 дней, 1, 2, 4 и 6 мес.). В 10 опытах, кроме того, цитохромоксидаза была исследована в нерве, регенерация которого про-

дила в условиях ишемии или хронической венозной гиперемии, вызванной повреждением подкожного резинового жгута на конечность.

При инкубации срезов из нормального нерва цитохромоксидаза выявлялась сначала в ядрах, затем в перинуклеарной протоплазме, а затем и во всей протоплазме эндотелиальной клетки капилляра. При выявлении сукциндегидразы зерна синего формазана раньше всего появляются в средней оболочке сосудов. Затем в однородный розовый цвет окрашиваются миэлиновые оболочки. Еще позднее (8—12-часовая инкубация) зерна синего формазана появляются в протоплазме шванновской клетки в области некоторых перехватов Ранвье.

При регенерации цитохромоксидаза появляется в аксонах и миэлиновых оболочках центрального отрезка у места повреждения. Ее активность нарастала в течение 10—15 дней и исчезала через 1,5—2 мес. после повреждения. В такой же узкой зоне (0,5—1 мм) периферического отрезка нерва энзим выявлялся только в течение 3 дней после повреждения. В процессе инкубации раньше всего гранулы индофенола появляются в эндотелии капилляров, затем в крупных колбах роста и позднее в аксоплазме и миэлиновых оболочках толстых мякотных волокон. В протоплазме шванновских клеток энзим выявлялся непостоянно, а в тонких мякотных и безмякотных волокнах вообще не обнаруживался.

В периферическом отрезке нерва (иногда и в центральном) в течение первых 3 дней гранулы индофенола появлялись в протоплазме шванновских клеток у перехватов Ранвье.

В травматических невромах у человека энзим обнаруживался только в капиллярах.

В опытах с хроническим венозным застоем наблюдается обилие колб разных размеров (до 50 в поле зрения, ок. 10, об. 40×). В отдельных опытах цитохромоксидаза выявлялась в крупных колбах роста даже на 1 мес. регенерации (рис. 1)*. Во всех опытах с венозным застоем резко нарастала активность фермента в сосудистой сети (капилляры, синузозно расширенные капилляры, венулы и даже вены). В полностью ишемизированном отрезке нерва отсутствовало повышение активности цитохромоксидазы и одновременно отсутствовали признаки регенерации и валлеровой дегенерации.

Через сутки после повреждения сукциндегидраза появлялась в аксонах, ее активность нарастала в миэлиновых оболочках отрезка нерва (длиною 3 мм) у места повреждения. Все миэлиновые оболочки окрашивались более интенсивный розовый цвет. Во многих волокнах (аксон и миэлиновая оболочка) появлялись зерна синего формазана. В участке периферического отрезка, обращенном к месту травмы, в течение недели наблюдались аналогичные изменения (рис. 2). Красный формазан выявляется в миэлине фибридов дегенерирующего волокна, но отсутствует в протоплазме бонгневских тяжей.

В центральном и периферическом отрезках активность энзима нарастает в протоплазме шванновской клетки и в коротких отрезках осевого цилиндра в месте перехватов Ранвье (рис. 3).

Активность энзима в центральном отрезке у места повреждения продолжает оставаться высокой в течение 1,5 мес. Через 6—45 дней гранулы синего формазана видны в новообразованных волокнах, в колбах роста и в протоплазме фибробластов (рис. 4). Через 2—3 мес. после травмы удается отметить лишь более интенсивную розовую окраску миэлиновых оболочек в невrome, периферическом отрезке и небольшом участке центрального отрезка возле рубца. В процессе инкубации раньше всего и наиболее интенсивно окрашивались крупные колбы роста, затем мелкие колбы роста и тонкие новообразованные веточки и уже затем тонкие новообразованные точки.

* В некоторых опытах активность энзима в нервных волокнах была снижена.

В травматических невромах человека (а также в коротком отрезке нерва у их основания) в более яркий розовый цвет окрашиваются мягкотные оболочки волокон. Гранулы синего формазана появляются в колбах роста.

При сопоставлении полученных данных прежде всего обращает на себя внимание совпадение в локализации и характере изменений активности двух изученных ферментов в нормальном и поврежденном нерве. В миелиновой оболочке нормального нервного волокна удается выделить две зоны. Большая часть миелинового футляра характеризуется малой активностью сукциндегидразы (бледно-розовое окрашивание миелина). Вторая зона локализуется у перехватов Ранвье. Здесь более активный фермент (синий формазан) выявляется в протоплазме шванновской клетки под неврилической миелиной. После травмы эта зона расширяется. Одновременно здесь появляется цитохромоксидаза. Можно было бы допустить, что наличие высокоактивной сукциндегидразы в этой зоне связано с обменом шванновской клетки с окружающей тканью. Но против этого свидетельствует тот факт, что в процессе валлеровской дегенерации с исчезновением миелина и аксона фермент перестает выявляться в шванновской клетке. Высокая активность ферментов сукцинооксидазной системы в области перехватов Ранвье находится в соответствии с тем значением, которое придавалось этим участкам нервного волокна ⁽¹⁹⁾ с момента их открытия.

При регенерации активность обоих компонентов сукцинооксидазной системы резко нарастает как раз в тех отделах нервного волокна, в которых происходит образование новых нервных ветвей*. В условиях ишемии, которая не имеет признаков регенерации аксонов, поврежденные волокна не окрашиваются по методу Греффа. В условиях затянувшейся регенерации цитохромоксидаза выявляется даже на 6-й мес. после травмы. Таким образом, активизация процесса биологического окисления совпадает топографически и во времени с процессом усиленного новообразования вещества аксоплазмы при регенерации. В этой же зоне нарастает активность кислой фосфоэстеразы ⁽⁴⁾.

В общем виде положение о связи дыхания с процессом регенерации неизвестно ⁽³⁾. Полученные нами факты позволяют сформулировать предложение о связи повышения активности сукцинооксидазной системы с процессом роста в аксоплазме регенерирующего нервного волокна.

Возвращаясь к предпосылкам, явившимся исходным пунктом настоящей статьи, можно сделать следующее допущение. Если справедлива мысль, что при регенерации происходит активизация как раз тех обменных процессов, которые в норме обеспечивают обновление вещества аксоплазмы и миелиновых оболочек, то, по-видимому, сукцинооксидазная система в нормальном нервном волокне имеет прямое отношение к этим процессам.

Применение гистохимических методов позволило выявить некоторые закономерности, одни из которых находят место в системе фактов, добытых нейрогистологией, тогда как другие требуют дальнейшей расшифровки. К закономерностям второго рода относится повышение активности сосудистой цитохромоксидазы при венозном застое, что имеет, по-видимому, компенсаторный характер.

Нами отмечена связь между скоростью выявления ферментов сукцинооксидазной системы и толщиной регенерирующих волокон. Учитывая данные Дэвиса ⁽⁸⁾, отмеченную выше зависимость можно предположительно сформулировать в следующем виде: активность ферментов сукцинооксидазной системы тем выше, чем толще регенерирующее волокно или чем больше масса аксоплазмы в колбе на конце волокна.

Повышение активности ферментов сукцинооксидазной системы в периферическом отрезке у места травмы находится в соответствии с данными о явлениях агональной регенерации в этой зоне.

* Препараты параллельно импрегнировались по Бильшовскому — Грос или К. посылу.

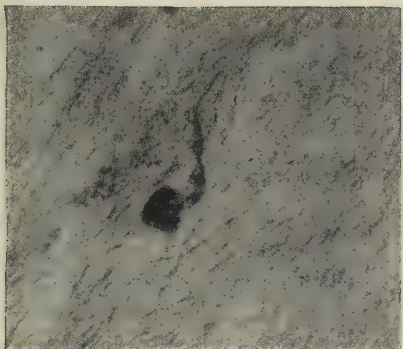


Рис. 1

Рис. 1. Цитохромоксидаза в колбе роста на шестой месяц в опыте с венозным застоем. Ок. 15, об. 20×

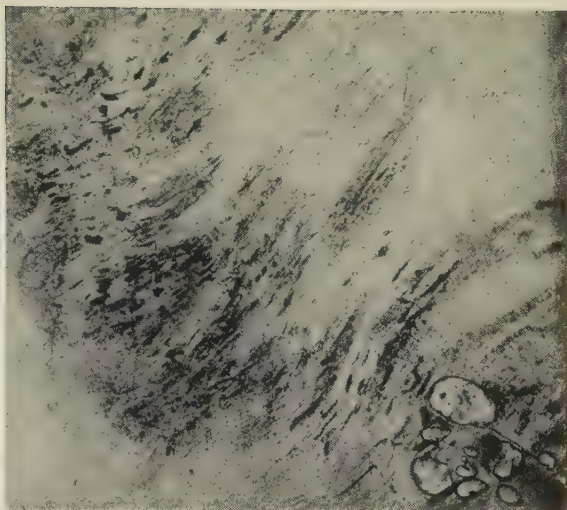


Рис. 2

Рис. 2. Повышение активности сукциндегидразы в участке периферического отрезка нерва, обращенном к месту травмы, через 3 суток после повреждения. Ок. 5, об. 10× (апохр.)

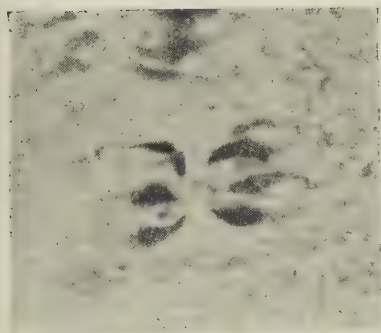


Рис. 3

Рис. 3. Сукциндегидраза в протоплазме шванновских клеток и в осевом цилиндре у перехвата Ранвье. Периферический отрезок седалищного нерва кролика через сутки после перерезки. Ок. 10, об. 60× (апохр.)

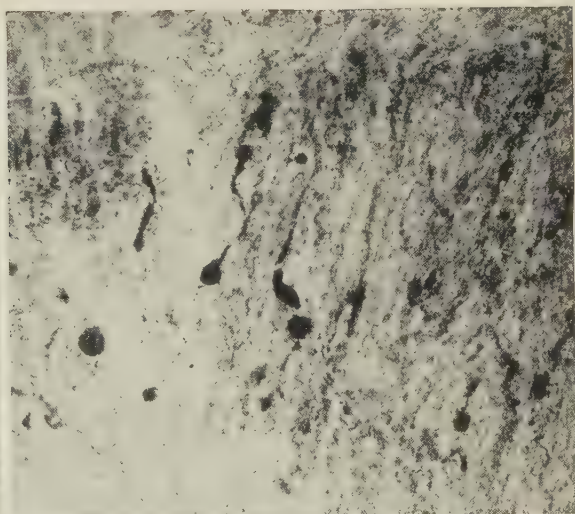


Рис. 4

Рис. 4. Сукциндегидраза в гигантских колбах роста на 45 день регенерации. Ок. 10, об. 10× (апохр.)

Активность энзимов сукциноксидазной системы (а также кислой фосфомоноэстеразы (⁴, ⁵) наиболее высока в колбах на концах регенерирующих волокон. Вопрос о природе этих образований решается в литературе в двух диаметрально противоположных направлениях (колбы роста, колбы задержки роста). Рамон-и-Кахаль считает мелкие колбы показателем высоких потенций к росту, а крупные и гигантские колбы — выражением задержки, нарушения роста волокна.

Вряд ли допустимо, как это нередко делается, объединение в одном термине «рост» двух понятий: рост в смысле новообразования вещества аксоплазмы и рост в смысле прорастания волокна. В наших опытах с венозным застоём длительная аноксемия имела следствием образование большого числа колб. В этих колбах была обнаружена активная цитохромоксидаза и кислая фосфатаза и была найдена прибывь вещества аксоплазмы, т. е. наблюдался усиленный рост. Однако наряду с этим был, по-видимому, нарушен процесс прорастания нервного волокна, поскольку образующаяся аксоплазма плохо расходовалась на новообразование или удлинение уже образованных нервных веточек.

Если повышение активности сукциндегидразы, цитохромоксидазы и кислой фосфомоноэстеразы действительно сопутствует усиленному новообразованию вещества аксоплазмы, то весьма высокая активность этих энзимов в колбах разных размеров в совокупности с фактом концентрации значительных масс аксоплазмы в одном пункте нервного волокна служит доказательством того, что колбы являются зоной усиленного роста.

Новосибирский научно-исследовательский
институт ортопедии, травматологии
и восстановительной хирургии

Поступило
27 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Португалов, Очерки гистофизиологии нервных окончаний, 1955.
² В. В. Португалов, В. А. Яковлев, ДАН, 103, № 1 (1955). ³ И. Ф. Сейц,
В. А. Энгельгардт, Биохимия, 14, № 6 (1949). ⁴ Б. Б. Фукс, Тез. докл. итоговой
научн. конф., посвящ. 20-летию Новосибирского мед. института, 1956. ⁵ Б. Б. Фукс,
ДАН, 113, № 3 (1957). ⁶ В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2 (1945).
⁷ R.-y-Cajal, Degeneration and Regeneration of the Nervous System, Oxford, 1928.
⁸ H. J. Davies, Nature, 173, 1234 (1954). ⁹ J. F. Danielli, Cytochemistry, N. Y.—
London, 1953. ¹⁰ E. Gierke, Munch. Med. Wchnschr., № 44 (1911). ¹¹ Д. Глик,
Методика гисто- и цитохимии, 1950. ¹² G. Gomori, Microscopic Histochemistry, Chi-
cago, 1952. ¹³ D. Keilin, E. F. Hartree, Proc. Roy. Soc., London, 125, № 838, 171
(1938). ¹⁴ R. Lillie, Histopathologic Technic and Practical Histochemistry, N. Y., 1954.
¹⁵ G. Marinesco, Phil. Trans. Roy. Soc. London, ser. B, 209 (1919). ¹⁶ G. Mari-
nesco. Rev. Belg. Sci. Med., 2, 405 (1930). ¹⁷ K. J. H. Oberholzer, Viertel-
jahresschr. Naturforsch. Ges., Zurich, 98, № 4, 217 (1953). ¹⁸ Э. Пирс, Гистохимия,
М., 1956. ¹⁹ Л. Ранвье, Техн. учебник гистологии, в. 5, СПб., 1881. ²⁰ Б. Ромейс,
Микроскопическая техника, М., 1953.

Г. А. СОКОЛОВА и Ю. И. СОРОКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ БАКТЕРИАЛЬНОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ В ГРУНТАХ ГОРЬКОВСКОГО
ВОДОХРАНИЛИЩА С ПРИМЕНЕНИЕМ S^{35}

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 19 II 1957)

Процесс бактериального восстановления сульфатов в водоемах является причиной образования больших количеств сероводорода, что оказывает существенное влияние на их жизнь. Как вытекает из сущности самого процесса бактериальной сульфатредукции, основными условиями, благоприятствующими протеканию этого процесса, являются: наличие сульфатов, наличие доступного органического материала и анаэробные условия в водоеме.

В настоящее время распространение этих организмов достаточно полно изучено в основном в водоемах, содержащих значительные количества сульфатов: в морях, соленых озерах ⁽¹⁾ и пресных водоемах с подтоком сульфатных вод ⁽²⁾. В илах таких водоемов содержится много сероводорода. Так, в оз. Беловодь, по данным Кузнецова, в илу обнаружено 714 мг/л сероводорода. В морских илах и в илах соленых озер количество десульфирующих бактерий достигает величин порядка нескольких тысяч и миллионов в 1 г сырого ила. Что же касается пресных водоемов, то из литературных данных следует, что в озерах с малым содержанием сульфатов, десульфирующие бактерии распространены мало, и им отводится второстепенное место в образовании сероводорода ⁽²⁾.

При изучении Рыбинского водохранилища и образовавшегося в 1956 г. Горьковского водохранилища мы обнаружили, что, несмотря на сравнительно невысокое содержание сульфатов, илы этих молодых водоемов содержат много сероводорода и в них в значительных количествах встречаются десульфирующие бактерии. В Рыбинском водохранилище была установлена количественная зависимость содержания сероводорода в илах от наличия десульфирующих бактерий и было выяснено, что сероводород образуется за счет процесса десульфуризации ⁽³⁾. Горьковское водохранилище также характеризуется небольшим содержанием сульфатов в воде и грунтах, но оно отличается от Рыбинского водохранилища тем, что в настоящее время находится в стадии формирования и его свежееосажденные илы богаты легкоусвояемым органическим материалом. Интересно было определить, как здесь идет процесс сульфатредукции, и сравнить с интенсивностью процесса в водоемах с большим содержанием сульфатов.

Для определения интенсивности процесса была применена изотопная методика, в принципе сходная с методом, предложенным Ивановым ⁽⁴⁾. Сущность ее заключается в следующем. В ил добавляется сульфат, меченный по сере. В процессе бактериального восстановления S^{35} из сульфатов переходит в сульфиды. Отогнав сероводород и определив в нем активность S^{35} , можно рассчитать, какое количество сероводорода образовалось из сульфатов за время опыта. В пробирку емкостью 40 мл вносили 10 г сырого ила и 1 мл радиоактивного раствора $Na_2S^{35}O_4$, доливая доверху водой, лишенной

кислорода предварительным кипячением и добавлением сульфида натрия, и плотно закрывали резиновой пробкой. После четырех дней инкубации сероводород в пробирке связывался в виде сульфида натрия добавлением 1 мл крепкой щелочи. В таком виде пробирки привозились в лабораторию. В лаборатории из содержимого пробирок проводилась отгонка сероводорода. Сероводород отгонялся из подкисленного ила в специальном приборе сильным током разреженного воздуха в поглотитель со щелочью. Из поглотителя щелочь с растворенным в ней сероводородом переносилась в колбу, где сероводород осаждался в виде CuS , который затем отфильтровывался через мембранный фильтр. Фильтры с осадком CuS помещались под счетчик для определения радиоактивности сероводорода, образовавшегося при восстановлении сульфатов.

Количество сероводорода, образовавшегося за сутки, вычислялось исходя из величины радиоактивности осадка CuS в имп/л (r), общей радиоактивности внесенного сульфата в имп/л (R) и содержания сульфатов в илу в мг/л (K_{SO_4}) по формуле:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_{\text{SO}_4} \cdot r \cdot k}{RT} \text{ мг/л сутки,}$$

где T — время опыта, k — коэффициент пересчета серы сульфатов на сероводород.

Общая активность R вычислялась путем определения радиоактивности определенного объема выпаренной жидкости. Содержание сульфатов в илу анализировалось весовым методом. Учет десульфурющих бактерий производился посевом ила в разведениях 1: 1000 и 1: 4000 на лактатную агаризованную среду, в которую перед посевом вносился сульфид натрия. Для выявления тионовых бактерий производились посеы на среду для тионовых с гипосульфитом из тех же разведений. Через 2 недели определялось содержание гипосульфита в контрольных — стерильных колбах и засеянных колбах и рассчитывалось количество образовавшихся сульфатов по количеству потребленного гипосульфита, по формуле: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}$.

Таблица 1

Определение величины суточного восстановления сульфатов, содержания десульфурующих бактерий и сероводорода в грунтах Горьковского водохранилища

Станции	Характер грунта	Количество десульфур. бактерий в тыс. на 1 г ила	Содержание H_2S в мг на 1 г сырого ила	Интенсивность образования сероводорода			
				SO_4 , мг/л	R , имп/л · 10 ⁻⁴	r , имп/л	H_2S , мг/л
1	Желтый ил (поверхн. слой)	363	51,2	76,2	570	1213000	1,43
1	Желтый ил (горизонт 15 см)	—	6,4	66	570	825000	0,85
3	Серый ил (поверхн. слой)	20	87,6	115,3	570	677800	1,22
3	Серый ил (горизонт 15 см)	—	38,4	80,2	570	970800	1,21
6	Зайленный песок	—	—	32,8	570	157000	0,08
8	Серый ил	11	65,1	45,5	570	2377000	1,22
11	Почва с остатками растительности	910	23,5	61	570	181800	0,17
12	Почва с остатками растительности	1860	124	32,8	570	93400	0,04
Старчиха	Серый ил (поверхн. слой)	1	272	132	570	1435000	2,94
Старчиха	Серый ил (горизонт 15 см)	—	288	91,5	570	536000	0,76

Результаты всех анализов представлены в табл. 1. Они показывают, что процесс редукции сульфатов протекает там весьма активно. В свежесажженных иловых отложениях за счет десульфуризации в сутки образуется 1,4—0,8 мг/л сероводорода. Наибольшая интенсивность восстановления сульфата-

тов наблюдается в поверхностном слое ила в затоне Старчиха. В почвах и песках процесс идет с меньшей скоростью (0,08—0,04 мг/л сероводорода). В водоемах с большим содержанием сульфатов (около 650 мг $\text{SO}_4^{''}$ на 1 л) как показали исследования Иванова (⁴), десульфуризация идет в десятки раз медленнее, и наибольшая скорость образования сероводорода (0,12 мг/л) наблюдается в глубоководной части озера. Автор объясняет это недостатком доступного органического вещества.

Количество десульфурствующих бактерий непостоянно в течение сезона и неравномерно распределено по отдельным участкам водохранилища. На некоторых станциях было найдено до 1800 тыс. бактерий в 1 г ила. Такие большие величины не были обнаружены ни в одном из пресных водоемов и соответствуют содержанию бактерий в илу солоноватых озер, где процесс редукции сульфатов протекает весьма активно. Однако, само по себе количество бактерий без учета других факторов мало что говорит об интенсивности процесса, и попытки характеризовать протекание процесса в естественных условиях только по количеству обнаруженных бактерий не всегда бывают удачными. В данном случае их распределение по станциям водохранилища не соответствует найденным величинам интенсивности восстановления сульфатов.

Илы Горьковского водохранилища содержат в среднем 50—80 мг/л сероводорода. Сравнительно невысокое содержание сероводорода, несмотря на активный процесс десульфуризации, можно объяснить следующими причинами: как было сказано, илы водохранилища находятся в стадии формирования, и образующиеся продукты жизнедеятельности не накапливаются, а диффундируют в водную массу. Кроме того, вследствие небольших глубин часто происходит перемешивание толщ воды до дна, и сероводород окисляется.

Количество сульфатов в грунтах невелико, оно колеблется в пределах 32—135 мг/л $\text{SO}_4^{''}$. Опыты показали, что при высеве из грунтов на питательную среду во всех случаях наблюдалось развитие тионовых бактерий, сопровождавшееся образованием сульфатов. В культурах, полученных при высевах из желтых и серых илов, за 15 дней опыта образовалось около 2000 мг/л сульфатов, при высевах из песков и почв несколько меньше — около 1300 мг/л $\text{SO}_4^{''}$. Надо полагать, что и в водоеме происходит постоянная регенерация сульфатов за счет деятельности тионовых бактерий. К оценке интенсивности биологических процессов нельзя подходить исходя из абсолютного содержания того или иного вещества, участвующего в биологическом круговороте веществ. Абсолютные количества этих веществ являются результирующей величиной процессов их распада и синтеза. Эти соображения можно отнести не только к сульфатредукции, но и к денитрификации, нитрификации, процессам окисления метана и водорода и к ряду других бактериальных процессов.

Полученные данные показывают, что в иловых отложениях вновь созданных водохранилищ будет активно проходить процесс образования сероводорода за счет восстановления сульфатов. Вероятно, что накопления сероводорода в илах будет оказывать отрицательное влияние на зимний кислородный режим водоемов.

Институт биологии водохранилищ
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Рубенчик, Сульфатредуцирующие бактерии, Изд. АН УССР, 1947.
² С. И. Кузнецов, Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах, Изд. АН СССР, 1952. ³ Г. А. Соколова, Ю. И. Сорокин, Микробиология, 25, в. 6 (1956).
⁴ М. В. Иванов, Микробиология, 25, в. 3 (1956).

МИКРОБИОЛОГИЯ

В. А. СМЕРНОВА

**О ФОРМИРОВАНИИ ПАЛОЧКОВИДНОЙ ЧАСТИЦЫ ВИРУСА
ТАБАЧНОЙ МОЗАИКИ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1957)

Несмотря на множество работ, прямо или косвенно связанных с изучением репродукции вируса табачной мозаики (ВТМ), процесс этот все еще не раскрыт. С момента наступления латентного периода, при котором вирус как бы исчезает, и до появления хорошо известных палочковидных частиц, свойства вируса и его морфология остаются неизвестными.

Очевидно это связано с методическими трудностями исследования. Работы, проводимые с экстрактами из недавно зараженных участков растений (1-5), не дают исчерпывающего ответа, так как грубое разрушение клеточных структур, в процессе приготовления экстракта, по-видимому приводит и к разрушению несформировавшихся в палочковидную частицу элементов вируса. В результате под электронным микроскопом можно наблюдать или большое количество зернистости (5), или палочковидные частицы более или менее обычной формы (4).

Более эффективным методом для изучения становления вирусной частицы является исследование клетки на ультратонких срезах в начальном периоде заражения, но для этого необходимо иметь ткань, богатую такими клетками.

При исследовании распределения палочковидных частиц ВТМ в вегетативной почке больных томатов нами было показано (6), что верхушечная меристема практически свободна от палочковидных частиц; последние обнаруживаются, сразу в больших количествах, в апикальной части второго от точки роста листа.

Приготовляя последовательно срезы от нижней части листа, состоящей из клеток меристематической паренхимы, в которой нет палочковидных частиц, к верхушке листа, в дифференцированных клетках которой палочек ВТМ очень много, удалось обнаружить зону с большим количеством вновь инфицированных клеток, где наблюдались структуры, позволяющие трактовать их как стадии формирования палочковидных частиц.

Последовательность картин, открывающихся по мере резки листа снизу вверх, допускает возможность представить, с большой долей вероятности, процесс формирования палочковидных частиц.

На рис. 1 схематически приведены характерные формы отдельных структур, выделенные из нескольких сотен структур, зарисованных с разных препаратов, и расположенные в соответствующем «стадийном» порядке. (Зарисовка производилась с негативов при увеличении в 70 000 раз.) Зарисованные структуры подтверждаются photographиями из тех же самых или сходных полей зрения, снятых также при увеличении в 70 000 раз (рис. 2). Цифры на схеме и на снимках соответствуют однозначным формам.

Материал и метод приготовления препаратов для электронного микроскопа применялись те же, что и в предыдущих исследованиях (5, 6).

Как упоминалось, в меристеме точек роста определенной разницы между больными и здоровыми экземплярами установить не удается. Первые при-

знаки аномалии в больных образцах были обнаружены в клетках базальной части вторых листьев. В некоторых из них вблизи ядра отмечалось скопление шаровидных телец, величина которых варьирует. В более крупных тельцах иногда можно рассмотреть несколько составляющих их субъединиц.

В последующих срезах количество зернистых образований в клетках возрастает, они встречаются уже не только возле ядер, но и по всей плоскости клетки.

В клетках всех зон вторых листьев здоровых образцов также встречается зернистость, но характер ее иной, и количество, будучи несравнимо меньшим, не изменяется в клетках всех зон листа от базальной части до его верхушки.

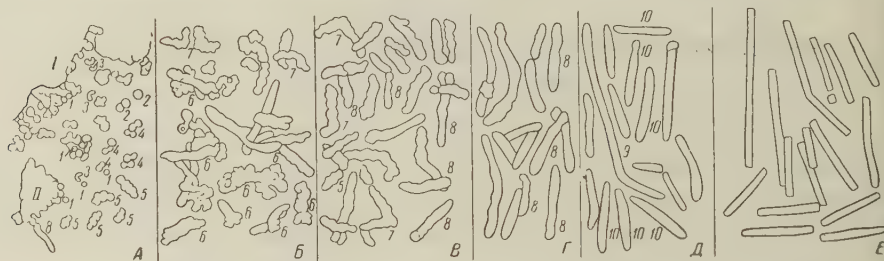


Рис. 1

хушки. Эта зернистость состоит, главным образом, из разных по величине и форме частиц, которые собираются бесструктурными массами. Возможно, что в ее образовании участвуют твердые остатки клеточного сока.

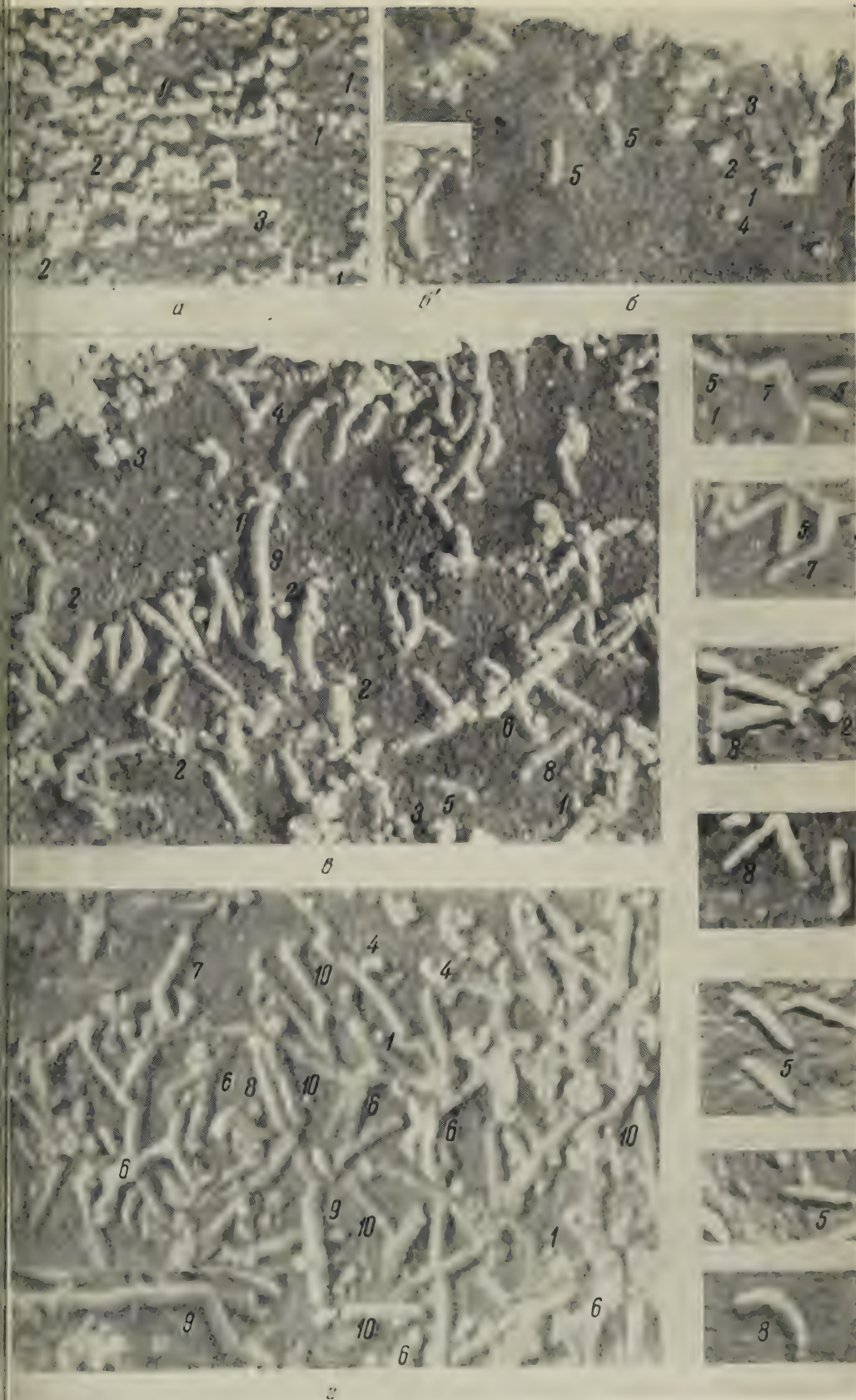
Безусловно, часть зернистости в больных клетках — того же происхождения, но она довольно легко отличима от сферических телец, специфических для инфицированной клетки.

В некоторых клетках больных листьев, в более высоко расположенных участках меристематической паренхимы, зернистости так много, что плоскость среза бывает целиком занята ею (рис. 2, а). Тельца, составляющие зернистость, и в этих случаях не вполне однородны. Более мелкие по диаметру меньше поперечника вирусной частицы, обладают резко очерченными контурами; длинная тень, отбрасываемая ими, снимает предположение, что они являются срезанными горбушками более крупных частиц (рис. 1 и 2, 1). Тельца, по диаметру равные поперечнику палочковидной частицы или превышающие его, имеют более мягкие очертания и создают впечатление, что их центральная часть обволакивается каким-то веществом (2). Наряду с округлыми или слегка овальными тельцами встречаются частицы, имеющие форму боба (3), т. е. с глубокой выемкой с одной стороны.

Такого рода зернистость обнаруживается по всей меристематической зоне листа, приблизительно до половины его величины. Но бывают клетки, лишенные зернистости, по-видимому не инфицированные. Случалось наблюдать, как тельца округлые или бобовидной формы отделяются от протоплазмы (рис. 1, А, 1 и рис. 2, б); такие картины были нами описаны в клетках больного табака (5). Теперь становится ясным, что те клетки не ходились на ранней стадии инфекции.

Следующей по сложности формой являются бисквитообразные тельца с перетяжкой, состоящие из двух слегка сплюснутых в поперечном направлении зернышек, как бы заключенных в общий футляр (4).

Дальнейшим развитием вируса являются короткие цепочки из трех, четырех и более единиц (5). Эти структуры встречаются только в очень ограниченной зоне листа, занимающей не более одной десятой всей его протяженности. В этой же ограниченной зоне находятся и клетки, включающие образования весьма причудливой формы. По-видимому, здесь линейное нарастание частиц нарушается и идет несколько хаотично, создавая слож-



ные фигуры, часто изгибающиеся под тупым или прямым углом. В этих фигурах легко угадываются составляющие их округлые элементы (6). Можно также предположить, что эти структуры создаются путем наложения друг на друга коротких цепочек, однако согнутые под углом фигуры часто отчетливо видны как единое целое (7). Представляется вероятным, что в дальнейшем цепочки на месте сгиба разрываются, и каждая отдельная часть завершает свое линейное формирование. Нарастание массы отдельных палочек чаще идет с одного конца. Противоположный конец, оставаясь закругленным, начинает утрачивать зернистую структуру; это хорошо видно, если частица лежит свободно, крайним своим члеником соприкасаясь с питательным субстратом (рис. 1, А, II и рис. 2, б'). Можно отметить много частиц, один конец которых не обнаруживает зернистости и одет как бы в слизистый футляр, другой же конец сохраняет четковидную структуру (8).

Все формы, описанные выше, представляются весьма нежными эластичными образованиями; они легко переплетаются между собою, образуют петли; контуры их мягкие, округлые.

Линейное нарастание частиц за счет отдельных элементов может идти достаточно далеко, создавая формы, значительно превосходящие длину обычной палочки ВТМ (9). Такие структуры чаще наблюдаются в густых скоплениях вирусных масс.

По мере «созревания» палочковидной частицы обволакивающее ее вещество как бы уплотняется, очертания становятся более определенными, мягкие изгибы исчезают, зернистость сглаживается. Длинные частицы, по-видимому, разрываются на отдельные куски, соответствующие величине обычной палочковидной частицы. В более зрелых клетках молодого листа палочковидные частицы имеют вид, сходный с выделяемыми в соке (10). Для сравнения приведены рисунки палочковидных частиц ВТМ из сока больных взрослых листьев томата (рис. 1, Е).

Особенностью палочковидных частиц, находящихся внутри клетки, являются закругленные концы. Палочковидные частицы из экстракта больных растений почти всегда имеют прямоугольную форму.

Анализируя полученные данные можно предположить, что вирусная инфекция проникает в верхние участки почки из нижележащих тканей. Воротами инфекции являются, видимо, плазмодесмы, возможно потому меристема точек роста, где еще нет плазмодесм, свободна от вируса. Отсутствие вируса в точках роста было показано также Лимассетом и Корнуеллем (7) и Хольмсом (8).

Первым внешним признаком заражения клетки служит появление в ней зернистости. Однако заразить здоровые растения этой фракцией, что служило бы прямым доказательством ее вирусной природы, не удастся; по-видимому мелкие частицы, будучи инфекционными для соседних клеток растения, теряют это свойство при извлечении их из клеток растения-хозяина. Все же приведенный на рис. 1 последовательный ряд морфологических изменений от сферического тельца до нормальной палочковидной частицы кажется нам достаточно убедительным для признания этих телец элементами вируса.

Сферические тельца, или зернистость, являются, по нашему мнению, теми «шайбочками», или «дисками», которые описаны во многих работах как элементы, составляющие палочковидную частицу (^{4, 9-11}), или как структуры, на которые она распадается.

Мы остерегались употреблять эти термины потому, что на наших электрограммах не смогли бы доказать их характерную форму с центральным отверстием. В очень редких случаях удавалось рассмотреть похожие структуры, но фотографические изображения оказались не настолько четкими, что бы можно было их демонстрировать.

Вирус в форме мелких телец существует в клетке, по-видимому, длительное время, так как оккупированная им зона в молодом листе достаточно

велика. Сферические тельца находятся и в клетках со сформировавшимися вирусными частицами, где количество последних не чрезмерно велико. В клетках, давно заболевших, заполненных палочковидными частицами или содержащих крупные кристаллы, — как правило зернистости не бывает.

Напрашивается предположение, что вирусные элементы в форме шарика представляют стадию репродукции в развитии вируса табачной мозаики.

Морфологические картины не могут дать исчерпывающих данных для полного понимания репродукции вируса, но на их основании можно построить две гипотезы этого процесса.

I. Инфекционная частица, попав в здоровую клетку, меняет процесс метаболизма в ней таким образом, что вся плазма разбивается на отдельные гранулы — зерна. Затем, возможно, вследствие физико-химических причин, эти зерна ориентируются в определенном порядке, строя палочковидные частицы.

II. Шаровидное инфекционное тельце, попав в благоприятную среду обитания, начинает воспроизводить себе подобные тельца из элементов клетки хозяина. На более ранней стадии эти тельца свободно отходят друг от друга, создавая новые микроочаги инфекции. На этой стадии мы видим мелкие, четко выраженные зерна. Затем эти тельца обволакиваются каким-то веществом, возможно протеем, и образуют более крупные частицы с мягкими, слегка размытыми очертаниями. Эти тельца воспроизводят себе подобных уже внутри «чехлика»; получаются фигуры бобовидные, бисквитообразные, «тройняшки» и т. д. В дальнейшем формирование вирусной частицы идет так, как описано выше.

Не исключая возможности построения вируса по первой схеме, нам представляется более вероятным второй вариант. В его пользу говорят картины, встречавшиеся нам при этом исследовании и при более ранних наблюдениях⁽⁵⁾, когда от гомогенной массы плазмы отходили не только сферические тельца, но и отдельные полусформированные палочки. Следовательно, большое накопление зернистости не является обязательным для одновременного перехода ее в палочковидные формы.

Процесс формирования палочковидных частиц проходит довольно быстро. Об этом свидетельствует сравнительно небольшая зона листа, где клетки с переходными формами находятся в большом количестве. Такие клетки могут встретиться, конечно, и в верхней части молодого листа, и в клетках взрослых листьев, но это говорит лишь о том, что процесс инфицирования растения идет неравномерно, и далеко не все клетки, даже взрослые большого растения, бывают заражены.

В клетках с «переходными» формами можно наблюдать зачастую все стадии перехода от шарика к палочковидной частице.

Наше представление о формировании частиц ВТМ в основном сходно со схемой, данной Бергольдом⁽¹²⁾ для полиэдрических вирусов насекомых: шарик — свободное размножение — развитие в палочку — шарик.

Лаборатория электронной микроскопии
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Сухов, Г. С. Никифорова, ДАН, 90, № 5, 901 (1953). ² К. С. Сухов, О. С. Капица, ДАН, 105, № 6, 1346 (1955). ³ К. С. Сухов, Вирусы, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ H. Zech, L. Vogt-Köhne, Exp. Cell Res., 10, № 2, 458 (1956). ⁵ В. А. Смирнова, Микробиология, 25, в. 6, 718 (1956). ⁶ а) В. А. Смирнова, Биофизика, 3, в. 2 (1958); б) В. А. Смирнова, Доклад на региональной конференции стран Азии и Океании в Токио, 1957, в печати. ⁷ P. Limasset, P. Cornuet, C. R., 228, № 25, 1971 (1949). ⁸ F. Holms, Phytopathology, 45, 224 (1955). ⁹ H. Fraenkel-Conrat, R. Williams, Proc. Nat. Am. Soc., 41, 690 (1955). ¹⁰ G. Schramm, W. Zillig, Zs. Naturforsch., 10, 493 (1955). ¹¹ В. Быстрицкий, Folia Biol., 3, 1, 5 (1957). ¹² G. Bergold, Can. J. Res., 28, 5 (1950).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. А. ЯБЛОНСКИЙ

**РАНЕВЫЕ РЕАКЦИИ И СОСТОЯНИЕ ПОКОЯ КЛУБНЕЙ
КАРТОФЕЛЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 VIII 1957)

Известно, что предпосадочная резка, а также удаление у клубней картофеля кожуры обеспечивают их лучшее прорастание (¹⁻³). Кроме нарушения периода покоя, механическое повреждение тканей клубня вызывает значительные изменения в интенсивности физиологических и биохимических процессов (⁴⁻⁶). В связи с этим интересно было выяснить, насколько эти два явления связаны между собой.

При постановке опытов мы исходили из имеющихся в литературе данных о том, что обмывание поверхности среза водой ослабляет раневую реакцию клубней картофеля (⁶). Следовало проверить, как подобная обработка влияет на прорастание клубней.

Таблица 1

Прорастание клубней картофеля после удаления с них кожуры с обмыванием и без обмывания водой (начало проращивания 26 I 1956 г.)

	Необмытые (контроль)	Обмытые
Число клубней в опыте	10	10
Среднее число ростков на 1 клубень:		
11 II	$\frac{0,5}{0}$	$\frac{3,0}{0}$
13 II	$\frac{0,5}{0}$	$\frac{3,8}{0}$
15 II	$\frac{1,0}{0}$	$\frac{4,8}{1,6}$
17 II	$\frac{1,3}{0}$	$\frac{5,2}{3,0}$

Примечание. Над чертой — всего, под чертой — в том числе с корешками.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что прорастание клубней с обмытой раневой поверхностью происходило гораздо интенсивнее, чем контрольных. Пробуждение глазков у опытных клубней началось несколько раньше, обмытые водой клубни отличались от контрольных не только по количеству ростков, но и по качеству их: у первых они были крупнее и более половины их образовали хорошие корешки.

При повторении опытов в июне 1956 г. мы использовали свежесобранные клубни двух сортов картофеля от весенней посадки 1956 г. (РК-80 и РК-114), также по 10 штук в каждом варианте опыта. Результаты оказались аналогичными предыдущим (см. рис. 1).

Исходя из представления, что энергия прорастания клубней после удаления кожуры усиливается вследствие общего возбуждения физиолого-биохимических процессов, можно было ожидать, что обмытые водой клубни будут прорасти хуже необмытых. Однако полученные нами экспериментальные данные не подтвердили этого предположения.

В опыте нами были использованы клубни сорта Ранняя Роза, выращенные в летней посадке 1955 г. в Крыму. После удаления кожуры клубни обмывались водой и помещались для проращивания во влажный мох. Контрольными служили клубни также без кожуры, но не обмытые водой.

Таким образом мы приходим к выводу, что обмывание водой механически поврежденных клубней обеспечивает лучшее их прорастание.

Принято считать, что нарушение периода покоя у клубней картофеля в результате удаления кожуры происходит вследствие усиления интенсивности дыхания из-за облегчения доступа воздуха к внутренним тканям. Поэтому мы предприняли сравнительное изучение активности дыхания поврежденных клубней с обмыванием водой и без обмывания. Дыхание определялось газометрическим методом при помощи видоизмененного Роккина прибора Ораса. Н

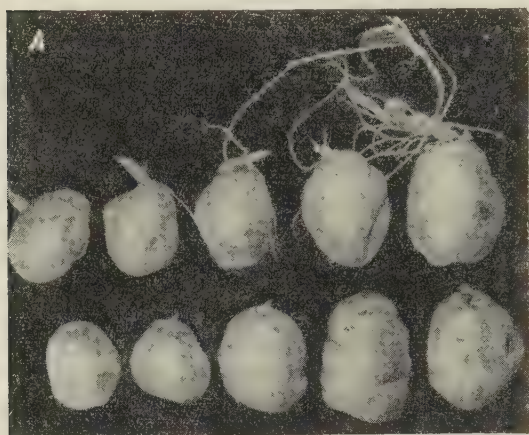


Рис. 1. Прорастание клубней картофеля сорта РК-80 (А) и сорта РК-114 (Б). Верхние ряды — с обмытой раневой поверхностью, нижние ряды — с необмытой раневой поверхностью

клубней, подвергнутых механическому воздействию. Наши анатомические исследования имели целью установить степень развития раневой перидермы у обмытых и необмытых водой клубней. Поперечные срезы готовились вручную при помощи бритвы и окрашивались суданом III, чтобы выявить опробковевшие участки тканей. Время приготовления микроскопических препаратов совпадало с началом прорастания опытных (обмытых) клубней, тогда как контрольные еще не начинали прорастать.

Различия в толщине раневой перидермы у обмытых и необмытых клубней оказались не закономерными: в одних случаях мы наблюдали более толстую перидерму у обмытых клубней, в других — у контрольных (см. табл. 3).

веска, форма и размеры опытных и контрольных клубней были одинаковыми. Результаты выражались в миллиграммах CO_2 и миллилитрах O_2 на 1 кг сырого веса клубней в час.

Данные табл. 2 показывают, что удаление кожуры вызывает значительный подъем дыхания клубней. В то же время в результате обмывания водой раневая реакция заметно ослабляется как в отношении поглощения O_2 , так и, особенно, в отношении выделения CO_2 . При этом величина дыхательного коэффициента снижается. Таким образом, лучшее прорастание наблюдалось у клубней, отличавшихся пониженной интенсивностью дыхания. Из этого следует, что нарушение покоя и энергия прорастания поврежденных клубней зависят от уровня их дыхания.

Разница в прорастании обмытых и необмытых клубней может быть обусловлена неодинаковой толщиной перидермы, образующейся взамен утраченной. По Торнтону (7) степень развития раневой перидермы имеет решающее значение для нарушения покоя.

Поэтому мало вероятно, чтобы степень развития раневой перидермы была решающим фактором в нарушении периода покоя клубней с удаленной рожуры. Полученные нами результаты опытов нельзя объяснить и влия-

Таблица 2

Дыхание механически поврежденных клубней картофеля с обмыванием и без обмывания водой (опыт 20 VI 1956 г.)

Активность дыхания	Клубни без кожуры		Клубни неповрежденные
	Необмытые (контроль)	Обмытые	

Сорт Ранняя Роза

Выделено CO ₂ , мг/кг·час	42,6	28,9	21,1
Поглощено O ₂ , мл/кг·час	26,4	23,4	13,0
Дыхательный коэффициент	0,82	0,63	0,85

Сорт РК-80

Выделено CO ₂ , мг/кг·час	42,4	35,0	28,3
Поглощено O ₂ , мл/кг·час	22,5	21,0	16,1
Дыхательный коэффициент	0,95	0,84	0,89

ием анаэробноз, химическим или физическим стимулированием, так как обмывание, продолжавшееся не более 3 мин., производилось под струей дистиллированной воды, имевшей ту же температуру, что и помещение, где ставились опыты.

Таблица 3

Толщина раневой перидермы у клубней с обмытой и необмытой раневой поверхностью

Вариант опыта	Толщина, μ
---------------	----------------

Сорт Ранняя Роза, 4 II 1956 г.

Обмытые клубни	133,7 \pm 3,48
Необмытые „	111,0 \pm 4,10

Сорт РК—114, 25 VI 1956 г.

Обмытые клубни	165,5 \pm 4,16
Необмытые „	201,8 \pm 2,90

Наиболее вероятно объяснение, основанное на предположении о наличии в клубне веществ, задерживающих его прорастание во время периода покоя. Часть этих веществ, по-видимому, легко смывается водой, благодаря чему обмытые водой клубни прорастали в наших опытах быстрее и энергичнее необмытых.

Несмотря на то, что об ингибиторах прорастания картофеля имеются показания в литературе ⁽⁸⁾, природа этих веществ, условия их образования или инактивации в клубнях еще недостаточно изучены.

Украинский научно-исследовательский институт овощеводства

Поступило
22 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Челядинова, Докл. ВАСХНИЛ, 4, 15 (1944). ² Т. Л. Иванова, Тр. Инст. генетики, 14 (1947). ³ Д. Г. Кальянов, Тр. Днепропетровск. сельхоз. инст., 5, 111 (1952). ⁴ В. И. Палладин, Изв. Российск. Акад. наук (1917). А. Л. Курсанов, Биохимия, 8, 2 (1943). ⁶ С. М. Прокошев, Биохимия, 9, (1944). ⁷ N. Thornton, Contr. Boyce Thompson Inst., 10, 3, 339 (1939). ⁸ T. Hemmerg, Physiol. Plant., 2 (1949).

Ю. М. ОЛЕНОВ

О РОЛИ ОТБОРА И ПРЯМОГО ПРИСПОСОБЛЕНИЯ В ПОВЫШЕНИИ РЕЗИСТЕНТНОСТИ К ДЕЙСТВИЮ ИНСЕКТИЦИДОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 16 IV 1957)

В качестве объекта настоящего исследования была использована плодовая мушка *Drosophila melanogaster*. Действующим агентом служил ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан). Препарат содержал 70,5—72,9% пара-изомера 4,4' и 19,0—20,9% пара-изомера 2,4'.

В августе 1955 г. в 10 км от ст. Идрица (Великолукская обл.), где некогда не применялись инсектициды, было выловлено на фруктовой проманке несколько десятков мух и поставлено 20 индивидуальных культур. В дальнейшей работе были использованы эти 20 линий.

Работа велась в комнате-термостате при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Рецептура питательной среды: вода 150 см³, агар 3 г, дрожжи 30 г, сахар 10 г, манная крупа 10 г. Основные культуры велись и опыты ставились в плоскостонных пробирках диаметром 3,8 см и высотой 10 см.

При воздействии на личинок ДДТ добавлялся к среде, в которой шло развитие. Доза составляла 20,0 γ на 1 см³. Эта доза, как было выяснено, не вызывает гибели личинок, но близка к пороговой (при 50,0 γ гибло 50% личинок).

При воздействии на имаго в пробирку вставлялся кусочек фильтровальной бумаги размером 6,5 \times 2,0 см², смоченный раствором ДДТ в ацетоне и высушенный после этого. На дно пробирки слоем 4—5 мм наливалась среда следующего состава: вода 100 см³, агар 5,33 г, сахар 8 г, являющаяся хорошей пищей для имаго. Отсутствие в этой среде азотистых соединений затрудняет развитие микрофлоры и исключает необходимость засева поверхности дрожжами. Благодаря этому и большой плотности среды, мухи во время судорог, вызванных воздействием ДДТ, не вязнут на ее поверхности. Срок пребывания мух (обычно 15 ♀♀ и 15 ♂♂ в возрасте 1—2 дня в пробирке с ДДТ был равен 24 час., после чего они пересаживались в свежую пробирку, а результат опыта регистрировался еще через сутки). Большая длительность воздействия и нанесение ДДТ лишь на часть поверхностей, с которыми контактировали насекомые, приближали опыты к условиям производственного применения инсектицидов (при подсчете среднего количества яда на единицу площади учитывалась вся совокупность поверхностей внутри пробирки).

Изменения численности *D. melanogaster* в природе зависят главным образом от выживаемости самок. Поэтому при сравнении чувствительности разных линий мы исходили из данных, относящихся к самкам. Эти данные к тому же более однородны. В F_1 мух, выловленных в природе, в 20 линиях И была проверена устойчивость 247 самок. Из них при дозе 2,0 γ на 1 см² выжило 46, т. е. $18,6 \pm 2,5\%$. В одновременно поставленном опыте с лабораторной чувствительной линией выжило 102 самки из 630, т. е. $16,2 \pm 1,5\%$. Таким образом, популяция И мало отличается от лабораторной чувствительной линии Л1.

О возможности повышения резистентности без участия отбора. В F_2 потомство мух F_1 , не участвовавших в опыте, было в каждой линии разделено на две сублинии. Из каждой такой пары одна сублиния велась из поколения в поколение на среде с 20 γ ДДТ на 1 см³ среды, другая служила контролем. Но так как мухам, развившимся на отравленной среде, свойственна пониженная сопротивляемость, то в каждом поколении из вылета на среде с ДДТ ставились культуры на нормальной среде (3 ♀♀ и 3 ♂♂ на пробирку, как и в контрольных культурах), и исследовалась чувствительность мух, развившихся в этих культурах. Таким образом, каждый раз сравнивались с соответствующим контролем не сами особи, развивавшиеся в стаканчиках с ДДТ, а их непосредственное потомство. Для F_2 — F_7 производилась только выборочная проверка части сублинии, систематическая же проверка была начата с F_8 .

Оказалось, что мухи, развивавшиеся на среде с ДДТ в течение 30—34 поколений, нисколько не повысили свою резистентность (табл. 1). Фактически наблюдается даже некоторое снижение резистентности, вероятно представляющее собой следствие лабораторных условий содержания (в контрольных сублиниях отмечено аналогичное снижение)*.

Таблица 1

Результаты воздействия малыми дозами в ряде последовательных поколений

Поколение	Число самок в опыте	Из них выжило		Поколение	Число самок в опыте	Из них выжило	
		число	%			число	%
P	309	85	27,5 \pm 2,5	F_{16}	138	12	8,7 \pm 2,4
F_2	96	10	10,4 \pm 3,1	F_{18}	146	4	2,7 \pm 1,4
F_4	105	13	12,4 \pm 3,2	F_{19}	130	13	10,0 \pm 2,6
F_{5-7}	148	12	8,1 \pm 2,2	F_{20}	210	21	10,0 \pm 2,1
F_8	157	17	10,8 \pm 2,5	F_{21}	195	4	2,1 \pm 1,0
F_{10}	240	22	9,2 \pm 1,8	F_{22}	165	3	1,8 \pm 1,1
F_{12}	202	25	12,4 \pm 2,3	F_{23}	135	3	2,2 \pm 1,2
F_{15}	232	4	1,7 \pm 0,9	F_{30-34}	153	10	6,2 \pm 2,0
F_{15}	210	12	6,7 \pm 1,8				

Мы проверили также чувствительность личинок сублиний, в течение многих поколений развивавшихся на отравленной среде, и личинок парных им контрольных сублиний. Яйца, в среднем около 100 на пробирку, помещались на среду с 200,0 γ ДДТ на 1 см³. Всего в опыте было изучено 2585 яиц и в контроле 2189. Из них в опыте достигло имагинальной стадии 17,0 \pm 3,0% в контроле 14,6 \pm 3,1%. Diff. = 2,4 \pm 4,3%. Таким образом длительное повторное воздействие малых доз ДДТ в ряде поколений при применении методики, исключающей действие отбора, не повысило устойчивости насекомых к этому агенту. Этот результат нужно сопоставить с данными, одновременно полученными на популяции И другим методом.

О возможности повышения резистентности без воздействия яда на особей, являющихся материалом для отбора. Схема опыта заключалась в следующем. Была выбрана наиболее резистентная из 20 линий И и затем поставлены индивидуальные культуры мух этой линии, не участвовавших в опыте по определению чувствительности, и отобрана наиболее устойчивая сублиния. Этот же прием повторялся во всех следующих поколениях, т. е. критерием отбора служили особенности сестер и братьев размножаемых индивидуумов, а сами эти индивидуумы ни в одном поколении не контактировали с ДДТ.

* О масштабах этого снижения можно судить по тому, что в одном из опытов при дозе 1,0 γ на 1 см³ выжило 90 самок из 255, т. е. примерно такой же средний процент, какой наблюдался вначале у линий популяции И при дозе 2,0 γ .

В F_2 мух, выловленных в природе, в 20 линиях И всего выжило при дозе 2,0 γ на 1 см² 85 самок из 309, т. е. $27,5 \pm 2,5\%$. Максимальной была стойкость сублинии И 11 (выжило 14 из 15), минимальной — И 20 (0 из 15). В следующем поколении при дозе 4,0 γ максимальная резистентность была у сублинии И 11-3 (5 самок из 13), минимальная равнялась нулю из 15, при суммарной характеристике 20 из 119. В следующем поколении мы не считали возможным повысить дозу и в сублинии И 11-3 максимальную выживаемость дала культура И 11-36 (8 самок из 10 при минимальной цифре 0 из 13 и суммарной 49 из 162). В совокупности индивидуальных потомств сублинии И 11-36 при дозе 8,0 γ выжило 23 самки из 42, максимум (у сублинии И-11-361) был 8 из 9, минимум 3 из 10. В следующем поколении в сублинии И 11-36, при дозе 16,0 γ оказалось суммарно 63 выживших самки из 131; максимум был отмечен в сублинии И 11-3612 (11 из 71), минимум составлял 0 из 14.

На этом этапе работы мы встретили серьезное препятствие — прогрессирующее снижение плодовитости, вызванное жестким инбридингом. Пришлось сначала уменьшить количество мух, используемых для проверки резистентности, а затем и отказаться от постановки индивидуальных культур. Но основной принцип мы сохранили: изучая отдельно резистентность вылета каждой массовой культуры, мы использовали для дальнейшего размножения и отбора только не испытанных воздействия мух из тех культур, которые показали наибольшую устойчивость.

За 12 поколений этим путем удалось повысить резистентность еще в 16 раз — до уровня, когда свыше 50% самок выживает при дозе 256,0 γ на 1 см². В дальнейшем, применяя поддерживающий отбор (по-прежнему без контакта с ДДТ), мы сохранили этот уровень. Например, в последних опытах при дозе 256,0 γ выжило 69 самок из 109 и 45 самок из 66. Таким образом, за 11 поколений отбора резистентность, по сравнению с исходным уровнем, характеризовавшим популяцию И, повысилась более чем в 100 раз.

Как уже указывалось, резистентность контрольных сублиний И, являвшихся контролем и для данного опыта, за тот же срок даже несколько понизилась. Существенно, что, в частности, и контрольная сублиния И 11, ведшаяся наряду с остальными контрольными сублиниями на среде без ДДТ, и не подвергавшаяся отбору на повышение устойчивости, а также сублиния И 11, в течение многих поколений испытывавшая воздействие малых доз, не повысили за это время свою резистентность. В последних опытах, при дозе 2,0 γ у контрольной линии И 11 выжило 76 самок из 166, а у сублинии И 11, испытывавшей в течение 32 поколений подпороговые воздействия, — 9 самок из 120. Следовательно, не подлежит сомнению, что резкое повышение сопротивляемости по отношению к ДДТ в данном опыте является результатом отбора.

Итак, применив в работе на одном и том же материале популяции И, ранее не испытывавшей воздействия ДДТ, два различных метода, мы получили разные результаты. Первый из этих методов — воздействие в ряде поколений подпороговыми дозами, не вызывавшими смертности, не дал повышения резистентности. Второй метод — селекция посредством размножения насекомых, ни в одном поколении не контактировавших с ДДТ, привел к повышению резистентности более чем в 100 раз. Вполне очевидно, что это различие демонстрирует важнейшую роль отбора в повышении стойкости насекомых к действию яда и непригодность теории прямого приспособления для объяснения резистентности природных популяций.